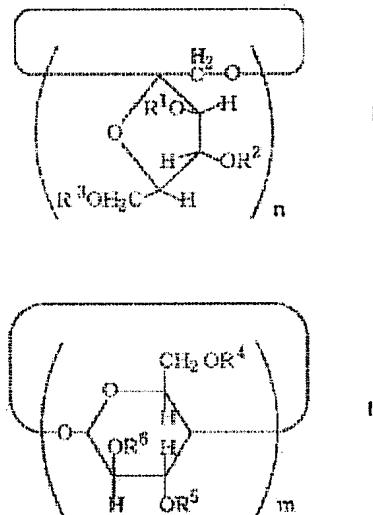


TONER**Publication number:** JP2000056516 (A)**Publication date:** 2000-02-25**Inventor(s):** INABA KOJI; HANNA TOMOHITO**Applicant(s):** CANON KK**Classification:****- international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/097; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/097;
(IPC1-7): G03G9/097; G03G9/08; G03G9/087**- European:****Application number:** JP19980220364 19980804**Priority number(s):** JP19980220364 19980804**Abstract of JP 2000056516 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner being excellent in charge controllability and quick chargeability and providing images resisting decrease in image density and having little fog at high temperature and high humidity. **SOLUTION:** A toner has a coupled component of cyclic polysaccharide represented by formula I and/or II as a charge controlling agent and the characteristic values of its shapes as measured by a flow type particle image analysis device are in the following ranges: its average circularity is 0.950 to 0.995, the standard deviation of its circularity is 0.015 to 0.050, its average particle diameter based on weight is 3 to 9 μ m, and the standard deviation of its particle diameter based on weight is 1.5 to 3.0. In the formula, (m) and (n) each represent an integer of 3 to 100 and one of R1 to R6 is coupled while R1 to R6 uncoupled each represent a hydrogen atom.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-56516

(P2000-56516A)

(43)公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/097
9/08
9/087

識別記号

F I
C 0 3 G 9/08

3 4 4
2 H 0 0 8
3 6 5
3 8 4

マーク(参考)

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全22頁)

(21)出願番号 特願平10-220364

(22)出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)

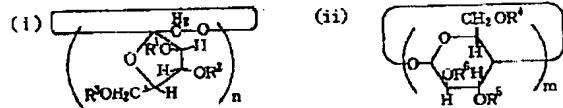
(71)出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 稲葉 功二
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(72)発明者 半田 智史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内
(74)代理人 10007/698
弁理士 吉田 勝広 (外1名)
Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AB06 CA14 CA20
DA02 EA05

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 帯電制御性や迅速帶電性に優れ、高温高湿下における画像濃度低下やカブリの発生が少ない画像が得られるトナーの提供。

【解決手段】 帯電制御剤として式(i)及び/又は(ii)で表される環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物を有し、且つ、フロー式粒子像分析装置によって測定した形状の各特性値が次の範囲内にあるトナー。平均円形度が0.950乃至0.995、円形度標準偏差が0.015乃至0.050、重量基準の平均粒径が3μm乃至9μm、重量基準の粒径標準偏差が1.5乃至3.0。



(上記式中、m及びnは各々3~100の整数を表し、R¹~R⁶のうちひとつがカップリングされており、カップリングされていないR¹~R⁶はいずれも水素原子を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、結着樹脂と着色剤と、荷電制御剤としてポリサッカリドのカップリング処理化合物を一種類以上含有するトナーであって、該ポリサッカリドのカップリング処理化合物が、下記一般式(i)、及び/又は、下記一般式(ii)で表される環状ポリサッカリドのカップリング化合物であって、且つ、フロー式粒子像分析装置によって測定したトナーの各特性値が下記の範囲内にあることを特徴とするトナー。

(a) 平均円形度が0.950乃至0.995の範囲内

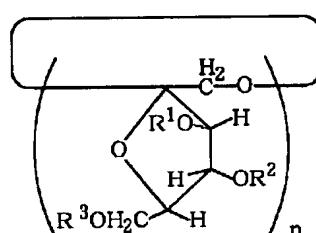
(b) 円形度標準偏差が0.015乃至0.050の範囲内

(c) 重量基準の平均粒径が3μm乃至9μmの範囲内

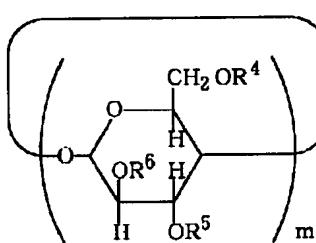
(d) 重量基準の粒径標準偏差が1.5乃至3.0の範囲内

【化1】

一般式(i)



一般式(ii)



(上記式中、m及びnは各々3~100の整数を表し、R¹~R⁶のうち少なくともひとつがカップリングされており、カップリングされていないR¹~R⁶はいずれも水素原子を表す。)

【請求項2】 更に、低軟化点物質を5乃至30重量%含有する請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 低軟化点物質が炭素数15以上の長鎖エステル部分を1個以上有する請求項1又は請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物が変性されており、該変性体が、夫々同一の又は鏡像異性体のサッカリド単位或いはこれらの単位の混合物からなる請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 少なくとも、重合性单量体、着色剤、荷電制御剤を有する重合性单量体組成物を水系媒体中で造粒した後、重合性单量体を重合して直接トナー粒子を得

る製造方法によって得られたトナーである請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 少なくとも、結着樹脂と着色剤と、ポリサッカリドのカップリング処理化合物をホスト化合物とする包接化合物を一種類以上含有するトナーであって、該包接化合物が、下記一般式(i)、及び/又は、下記一般式(ii)で表される環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物からなるホスト化合物と、該ホスト化合物が有する空隙中に包接される1種又はそれ以上のゲスト化合物とからなり、且つ、フロー式粒子像分析装置によって測定したトナーの各特性値が下記の範囲内にあることを特徴とするトナー。

(a) 平均円形度が0.950乃至0.995の範囲内

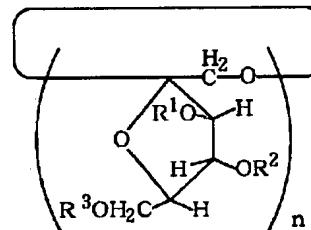
(b) 円形度標準偏差が0.015乃至0.050の範囲内

(c) 重量基準の平均粒径が3μm乃至9μmの範囲内

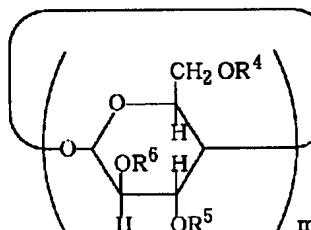
(d) 重量基準の粒径標準偏差が1.5乃至3.0の範囲内

【化2】

一般式(i)



一般式(ii)



(上記式中、m及びnは各々3~100の整数を表し、R¹~R⁶のうち少なくともひとつがカップリングされており、且つ、カップリングされていないR¹~R⁶はいずれも水素原子を表す。)

【請求項7】 ゲスト化合物が、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基、並びにこれらの酸及び塩基の塩類よりなる群から選ばれた化合物である請求項6に記載のトナー。

【請求項8】 環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物の疎水化度が20%以上、より好ましくは30%以上である請求項6又は請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 少なくとも、重合性单量体、着色剤、荷電制御剤を有する重合性单量体組成物を水系媒体中で造粒した後、重合性单量体を重合して直接トナー粒子を得

る製造方法によって得られたトナーである請求項6乃至請求項8のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法及びトナージェット方式の記録法を利用した記録方法に用いられるトナーに関する。更に詳しくは、予め静電潜像担持体（以下、単に像担持体と呼ぶ）上にトナー像を形成後、被転写材上に転写させて画像を形成する、複写機、プリンター、ファックス等の電子写真、静電記録、静電印刷に用いられるトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質を利用し、種々の手段によって像担持体（感光体）上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像して可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー像を転写した後、熱及び／又は圧力等により被転写材上にトナー画像を定着して複写物を得るものである。電気的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。更には、磁性トナーと中心に磁極を配した回転現像スリーブを用いて、現像スリーブ上から感光体上へと磁性トナーを磁界にて飛翔させる方法も用いられている。

【0003】静電潜像を現像する際に用いられる現像方式には、トナーとキャリアとからなる二成分系現像剤を使用する二成分現像方式と、キャリアを使用しないトナーのみからなる一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とがある。二成分現像方式は、ガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が必要なため、一成分現像方式比べて現像装置自体を小型化・軽量化するのが困難である。更に、二成分現像方式ではキャリア中のトナーの濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し、必要量のトナーを補給する装置が必要となる。よって、この点でも現像装置が大きく重くなる傾向があり、コストも高くなる。これに対して、一成分現像方式ではこのような装置が必要とならないため、やはり装置を小さく軽く安価にできるため好ましい。

【0004】又、プリンター装置は、LED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向として、より高解像度、即ち、従来300 dpi程度であったものが、1200、更には2400 dpiとなってきた。この流れに伴って、現像方式においても、より高精細さが要求されてきている。又、複写機においても、デジタル化による高精細化が最近の市場の主流になってきており、従って、現像方式も高解像度の方向に進んでおり、プリンターと同様に、より高解像及び高精細の現像方式が要求されてきている。

【0005】これに対し、トナーによる静電潜像の現像

において、より高精細な現像を行なうことを目的として、トナー粒子に所望の摩擦帶電性を付与するために、特定の荷電制御剤を添加剤として添加することが行われている。今日、当該技術分野で知られている公知の荷電制御剤としては、例えば、負摩擦帶電性としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等がある。又、正摩擦帶電性の荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染顔料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等がよく知られている。

【0006】又、新たな提案としては、特開平6-124002号公報及び特開平6-118719号公報等に、ポリサッカリドを荷電制御剤として使用したトナーが記載され、更に、特開平7-062249号公報には、ポリサッカリド包接化合物を荷電制御剤として使用したトナーが記載されている。これらのポリサッカリドを荷電制御剤に使用したトナーは、帶電制御性の向上においては効果があるものの、耐環境安定性に乏しく、実用上の問題があった。更に、これらの従来の荷電制御剤は、トナー中に含有させる場合に、一般的な結着樹脂への分散性が悪く、トナー粒子の帶電性分布が広くなってしまうために、画像形成に使用すると、画像カブリが生じたり、転写性において問題を生じる場合があった。

【0007】これに対し、特開平8-95306号公報及び特開平8-325305号公報に、上記問題を解決するために、ポリサッカリドの変性物を荷電制御剤として使用する方法が開示されている。しかし、本発明者らが検討した結果、ポリサッカリドの変性物を使用することで、先に挙げた公知例の場合に比べて、荷電制御剤の分散性が改良される点においては若干の効果が確認できたものの、画像カブリや転写性については問題があり、実用的には未だ不充分であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の従来技術の課題を解決し、上記の欠点を改善したトナーを提供することにある。即ち、本発明の目的は、帶電制御性に優れ、且つ迅速帶電性に優れるトナーを提供することであり、特に、高温高湿下において、耐久後の再スタート時における画像濃度低下が少なく、更に、再スタート時における被転写材上へのカブリの悪化の少ない画像を提供し得るトナーを提供することにある。又、本発明の他の目的は、トナーバインダー中への荷電制御剤の分散性を改善することにより、特に、高温高湿下における連続通紙時の画像濃度推移が安定であり、且つ転写材上のカブリが少ない画像を提供し得るトナーを提供することにある。更に、本発明の他の目的は、被転写材の光沢度の高低に左右されないバランスの取れた色相を有する画像を提供し得るトナーを提供することにある。

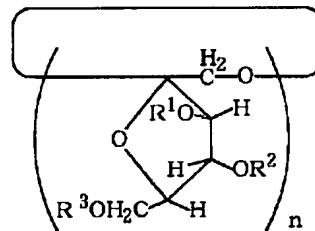
【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも、接着樹脂と着色剤と、荷電制御剤としてポリサッカリドのカップリング処理化合物を一種類以上含有するトナーであって、該ポリサッカリドのカップリング処理化合物が、下記一般式(i)、及び／又は、下記一般式(ii)で表される環状ポリサッカリドのカップリング化合物であって、且つ、フロー式粒子像分析装置によって測定したトナーの各特性値が下記の範囲内にあることを特徴とするトナーである。

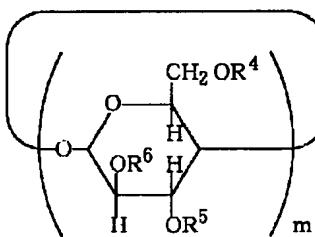
- (a) 平均円形度が0.950乃至0.995の範囲内
- (b) 円形度標準偏差が0.015乃至0.050の範囲内
- (c) 重量基準の平均粒径が3μm乃至9μmの範囲内
- (d) 重量基準の粒径標準偏差が1.5乃至3.0の範囲内

【化3】

一般式(i)



一般式(ii)



(上記式中、m及びnは各々3~100の整数を表し、R¹~R⁶のうち少なくともひとつがカップリングされており、カップリングされていないR¹~R⁶はいずれも水素原子を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明者等は上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、荷電制御剤(帶電制御剤)として特定の化合物を使用し、且つ、トナーの形状特性を特定のものとすることによって、上記した從来技術の問題が解決されたトナーが得られ、著しい効果があることを見いだして本発明に至った。特に、荷電制御剤として用いる特定の化合物として、環状構造を有するポリサッカリドのカップリング処理化合物を、或いは、環状ポリサッカリドのカップリング処理化

合物をからなるホスト化合物と、その構造の立体的な空隙に封じ込められるゲスト化合物とからなる包接化合物を使用すれば、本発明の著しい効果が得られることがわかった。

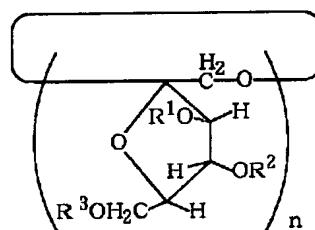
【0011】先ず、本発明のトナーに使用する帶電制御剤として好適な、環状構造を有するポリサッカリドのカップリング処理化合物について具体的に説明する。本発明においては、カップリング処理を施すことによって環状ポリサッカリドを疎水化してトナー中に含有させる。この結果、懸濁重合法等を利用した湿式法によってトナーを製造しても、優れた特性を有するトナーが得られる。即ち、環状ポリサッカリドを含有するトナーを水系媒体を用いる湿式法で製造する場合に、疎水化処理されていない環状ポリサッカリドを使用すると、水系媒体中に未処理の環状ポリサッカリドが溶解してしまうことが生じるため、環状ポリサッカリドの荷電制御剤としての優れた機能が充分に発揮されないトナーとなってしまうことが生じる。更に、重合性单量体組成物を造粒した際に、現像性に悪影響を与える微粉が多く発生し、不具合が生じる場合もあった。

【0012】本発明において使用する環状構造を有するポリサッカリドのカップリング処理化合物とは、フルクトースやグルコース等の单糖類が複数結合し、且つ環状に結合した多糖類(2~10程度結合した少糖類(オリゴ糖)を含む)であって、水酸基の一部が少なくともカップリング処理化合物されているもののことである。具体的には、例えば、下記一般式(i)で表されるような、複数のフルクトースが環状に結合した環状のフルクトタン類のカップリング処理化合物、又は、下記一般式(ii)で表されるような複数のグルコースが環状に結合したシクロデキストリン類(下図に、グルコース残基を6個含むα-シクロデキストリンの構造を示す)のカップリング処理化合物が挙げられる。更に、本発明においては、環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物が変性されており、該変性体が、夫々同一の又は鏡像異性体のサッカリド単位或いはこれらの単位の混合物からなるものであってもよい。

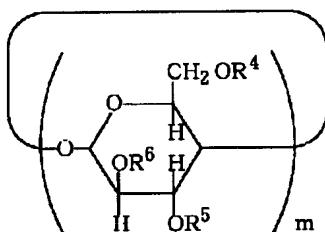
【0013】

【化4】

一般式 (i)



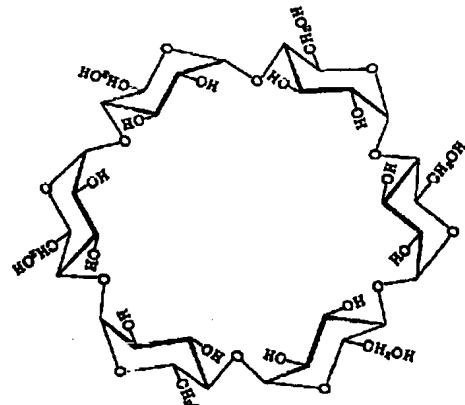
一般式 (ii)



(上記式中、m及びnは各々3～100の整数を表し、R¹～R⁶のうち少なくともひとつがカップリングされており、カップリングされていないR¹～R⁶はいずれも元素原子を表す。)

【0014】

【化5】



【0015】ここで、シクロデキストリン類とは、一般に、グルコース、フルクトース、キシロース、ガラクトース、マンノース、アラビノース等の单糖類が水分子を失って複数個結合して多環状に縮重合したものを指す。自然界に存在する代表的なシクロデキストリンとしては、フルクトースからなるシクロイヌロオリゴ糖、若しくはグルコースからなるシクロデキストリン等が挙げられる。

【0016】本発明においては、(i)で表される環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物を構成する单糖類の結合数nは、3～100、好ましくは4～60、より好ましくは6～30である。更に、式(ii)で表される環状ポリサッカリドのエステル化物を構成する单糖類の結合数mは、3～100、好ましくは4～60、より好ましくは6～12である。

【0017】上記した環状ポリサッカリドの合成方法については、公知の方法により行うことができる。例えば、シクロデキストリンは、澱粉にアミラーゼを作用させて酵素分解して得られる種々の分解生成物の混合物から、適当な有機溶媒を混合する分別沈殿法により精製することによって、单糖類分子6～9個からなる個々の環状系が得られる。特開平2-252701号公報に、環状ポリサッカリド及びその誘導体の製造方法が具体的に公開されている。

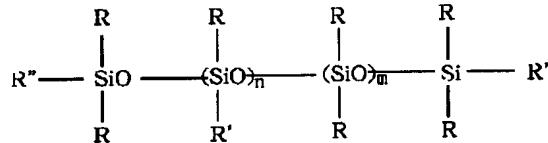
【0018】上記のようにして得られる環状ポリサッカリドをカップリングする方法としては、気相攪拌された環状ポリサッカリドへカップリング剤を添加する乾式法、及び溶液中で行う湿式法が一般に用いられるが、微粉体表面への均一な処理法としては湿式法の方が好ましい。この際に使用するカップリング剤の種類は、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤、チタネートカップリング剤等で処理することが好ましい。これらの処理剤は、単独でも、混合して使用してもよい。

【0019】以下にカップリング剤の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。シランカップリング剤としては、例えば、ヘキサメチルシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0020】又、疎水化された環状ポリサッカリド粉末にプラスの摩擦帶電特性を付与するために、含窒素シランカップリング剤を使用してもよい。含窒素シランカップリング剤としては、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、トリメトキシルーアー

プロピルベンジルアミル等が挙げられる。

【0021】又、カップリング剤としてシリコーンオイルを用いる場合の好適なものとしては、例えば、次式で



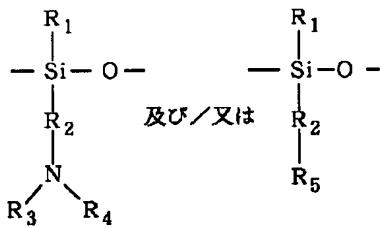
(上記式中、Rは、炭素数1～3のアルキル基を示し、R'は、アルキル基、ハロゲン変性アルキル基、フェニル基、変性フェニル基の如きシリコーンオイル変性基を示し、R''は、炭素数1～3のアルキル基又はアルコオキシ基を示す。)

【0022】このようなものとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が挙げられる。更に、これらのシリコーンオイルは、25°Cにおける粘度が50～100センチストークスのものを用いることが好ましい。

【0023】この際、疎水化された環状ポリサッカリド粉末に疎水性と共にプラスの摩擦帶電特性を付与するために、含窒素シリコーンオイルを使用してもよい。例えば、側鎖に窒素原子を有するシリコーンオイルとして、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコーンオイルを挙げができるが、このようなものを好適に使用できる。

【0024】

【化7】



(上記式中、R₁は、水素、アルキル基、アリール基又はアルコオキシ基を示し、R₂はアルキレン基又はフェニレン基を示し、R₃及びR₄は、水素、アルキル基、又はアリール基を示し、R₅は、含窒素複素環基を示す。)

【0025】尚、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は、窒素原子を有するオルガノ基を有していてもよいし、又、帶電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

【0026】環状ポリサッカリドを疎水化処理し得る上記に挙げたようなカップリング剤の使用量は、環状ポリサッカリド粉末100重量部に対して、1～50重量部、より好ましくは2～35重量部である。先に述べたように、環状ポリサッカリドをカップリング処理して疎水化しない状態でトナーの構成材料として使用すると、高温高湿下における吸湿性が改善できず、現像性や転写性特性の向上が見込めない。又、湿式法によって本発明

示されるものが挙げられる。

【化6】

のトナーを製造した場合に、カップリング処理して疎水化処理されていない従来品を使用した場合には、水系媒体中に未処理ポリサッカリドが溶解することが生じるため、添加した荷電制御剤の機能が充分に発揮し得ないトナーとなってしまう。更に、造粒の際に、現像性に悪影響を与える微粉が多く発生し易く、この点でも不具合が生じる。

【0027】以上のように、本発明のトナーにおいては、荷電制御剤として添加する環状ポリサッカリドを、カップリング処理を施すことで疎水化することは極めて重要なことである。更に、その際の具体的な疎水化の程度としては、疎水化度で表した場合に、疎水化度が20%以上となるように処理するが好ましい。即ち、疎水化度が20%未満の場合には、例えば、上記した水系媒体中でトナーを製造する湿式法において、水系媒体中に環状ポリサッカリドが溶解することが起こり、環状ポリサッカリドの荷電制御剤としての機能が充分に発揮し得ないトナーとなってしまう。本発明における疎水化度は、以下のようにして測定した。供試微粉末0.2gを三角フラスコ中の水50ml中に添加し、メタノールをビュレットから微粉末の全量が湿潤されるまで滴下し、メタノールで滴定した。滴定の際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は、微粉末の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、又、疎水化度は、終点に達した際のメタノールと水の液状混合物中のメタノールの百分率として表される。

【0028】本発明のトナーを構成する荷電制御剤として使用する、上記で説明したような環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物をトナーに含有させる方法としては、トナーに内添する方法とトナーに外添する方法がある。そして、内添させる場合の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部とするが好ましく、0.5～5重量部の範囲で使用することがより好ましい。即ち、添加量が、0.1重量部以下では、トナーの帶電特性において改良の効果が少なく、好ましくない。一方、10重量部以上では、経済的観点から好ましくない。荷電制御剤を外添する場合の添加量は、結着樹脂100重量部に対して0.01～5質量部とする

ことが好ましく、この場合には、特にメカノケミカル的にトナー表面に荷電制御剤を固定させるのが好ましい。更に、本発明のトナーにおいては、荷電制御剤として環状ポリサッカリドのカップリング処理化合物を使用するが、公知の荷電制御剤と組み合わせて使用することもできる。

【0029】本発明のトナーにおいては、上記した特定の荷電制御剤が含有されていることと、フロー式粒子像分析装置によって測定した場合のトナーの形状の各特性値が、特定の範囲の値を有するように調整されていることを特徴とする。即ち、本発明のトナーは、フロー式粒子像分析装置によって、平均円形度、円形度標準偏差、重量基準の平均粒径及び重量基準の粒径標準偏差を夫々測定した場合に、下記(a)～(d)を満足するように構成されていることを特徴とする。

- (a) 平均円形度が0.950乃至0.995の範囲内
- (b) 円形度標準偏差が0.015乃至0.050の範囲内
- (c) 重量基準の平均粒径が3μm乃至9μmの範囲内
- (d) 重量基準の粒径標準偏差が1.5乃至3.0の範囲内

【0030】本発明者らの検討によれば、トナーの形状の各特性値が上記のような範囲内にあると、流動性を付与することを目的として、外添剤をトナーを構成している着色樹脂粒子表面に付着させた場合に、より均一に付着させることができるので、転写効率をより向上させることができる。更に、本発明のトナー中に、後述する低軟化点物質を加え、上記で説明した特定の荷電制御剤と共に使用した場合に、上記のような形状特性を有するトナーであれば、荷電制御剤の分散性がより良好になり、それに伴ってトナーの転写性も向上する。

【0031】平均円形度が0.950未満の場合には、上記で説明した特定の荷電制御剤との組み合わせにおいても、充分な帶電能力が発揮しづらく、転写効率が低下し易くなる。一方、平均円形度が0.995を超える場合には、現像器内のトナーがパッキングし易くなり、現像剤劣化が促進されやすく、上記で説明した特定の荷電制御剤を用いても帶電性の維持が困難となる。円形度標準偏差が、0.050を超える場合には、トナー粒子間の帶電分布が広がり、安定した画像特性が得にくい。一方、円形度標準偏差が0.015未満の場合には、現像器内のトナーがパッキングし易くなり、現像剤劣化が促進されやすく、上記で説明した特定の荷電制御剤を用いても帶電性の維持が困難となる。

【0032】重量基準の平均粒径が3μm未満の場合には、上記で説明した特定の荷電制御剤を用いても着色剤の分散性を良化させる効果が小さい。一方、重量基準の平均粒径が9μmを超える場合には、上記で説明した特定の荷電制御剤との組み合わせにおいては、迅速な帶電能力が適性範囲のものよりも少なくなってしまう。重量

基準の粒径標準偏差が3.0を超える場合には、円形度標準偏差の場合と同様に、帶電量分布が均一になりにくい。重量基準の粒径標準偏差が1.5未満の場合には、現像器内のトナーがパッキングし易くなり、現像剤劣化が促進されやすく、上記で説明した特定の荷電制御剤を用いても帶電性の維持が困難となる。

【0033】本発明のトナーにおいては、上記で説明した特定の荷電制御剤に対して分散助剤の作用を有する離型剤として、低軟化点物質、好ましくは、炭素数15以上の長鎖エステル部分を1個以上有する低軟化点物質を添加することも好ましい。このようなものとして、具体的には、エステルワックスが挙げられる。以下、エステルワックスを例にとって説明する。

【0034】本発明のトナーを、上記のエステルワックスを加えた態様にすると、より特性に優れたトナーが得られる理由について、本発明者らは、本発明で使用する上記した特定の荷電制御剤のカップリング部と、ワックス中のエステル基が親和性を有するため、荷電制御剤が疎水性を有するワックスに取り込まれる結果、トナー中の分散性が向上するためと考えている。従って、本発明において、エステル基を有するワックスを、本発明で使用する特定の荷電制御剤に組み合わせてトナーを構成すると、更なる帶電特性の向上が達成される。この観点より、本発明者らが詳細に検討を行った結果、本発明のトナーに好適なワックスは、炭素数が15以上の長鎖エステル部分を1個以上有するもの、更に好ましくは、15以上30以下の長鎖エステル部分を有するワックスであることがわかった。

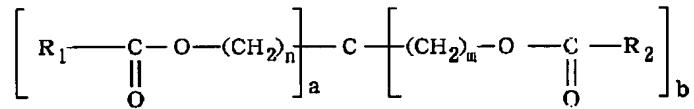
【0035】即ち、炭素数が15未満のワックスを使用した場合は、本発明で使用する特定の荷電制御剤の表面改質がされるものの、定着機の熱量のために、定着ローラ一面への着色剤の移行が生じ易くなり、定着時に紙への裏写りが生じ易くなつてローラー耐久性を低下させることが生じる。一方、炭素数が30を超えると、ワックスの樹脂への可塑効果が大きくなり過ぎて、定着性が低下する。

【0036】又、近年、フルカラー両面画像の必要性も増してきており、この場合は、両面画像を形成する際ににおいて、最初に表面に形成された転写紙上のトナー像が、次に、裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過することから、よりトナーの耐高温オフセット性を充分に考慮する必要がある。そのためにも、ある程度多量のエステルワックスを添加することが好ましい。

【0037】更に、本発明において使用するエステルワックスは、本発明のトナーの必須の構成成分である荷電制御剤を改質するという目的のほかに、トナーに対して離型性及び透明性を与えるといった目的もある。従つて、本発明のトナーにおいては、上記したようなエステルワックスを、トナー中に5～30重量%程度添加する

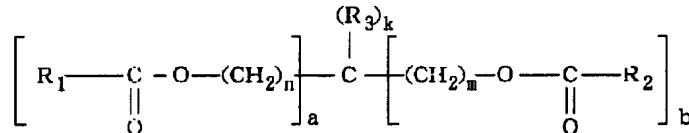
ことが好ましい。即ち、5重量%未満の添加では、本発明で使用する荷電制御剤を改質する充分な効果が期待できず、更に、両面画像の定着時に、裏面の画像がオフセット現象を示す傾向もある。一方、エステルワックスの量が30重量%を超えると、トナーの製造時に、例えば、装置融着やトナーの融着を発生し易く、感光体ドラムに対しての耐衝撃力も低下するため、フィルミングが発生し易くなる。本発明で使用する特定の荷電制御剤に対してエステルワックスを添加して、該荷電制御剤を改質する具体的な手段としては、予めマスター化する等の公知の手段を適用できる。

【0038】更に、本発明のトナーにおいて、好適に用いることのできるエステルワックスとしては、ASTM D3418-8に準拠して測定された主体極大ピーク値が、40~90°Cを示す化合物が挙げられる。極大ピークが40°C未満であると低軟化点物質の自己凝集力が



(上記式中、a及びbは、0~4までの整数を示し、aとbとの合計は4であり、R₁及びR₂は、炭素数が1~4の整数を有する有機基を示し、且つ、R₁とR₂との炭素数差が3以上であり、更に、m及びnは0~25の整数を示し、且つmとnが同時に0になることはない)

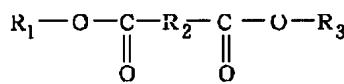
【0041】[エステルワックスの一般構造式例2]



(上記式中、a及びbは0~3の整数を示し、aとbの合計は、1乃至3であり、R₁及びR₂は、炭素数が1から4の整数を有する有機基を示し、且つR₁とR₂との炭素数差が3以上であり、R₃は水素原子又は炭素数が1以上の有機基を示し、aとbの合計が2のとき、R₃の少なくとも一方は炭素数が1以上の有機基であり、kは1~3の整数を示し、更に、m及びnは0~25の整数を示し、mとnが同時に0になることはない。)

【0042】[エステルワックスの一般構造式例3]

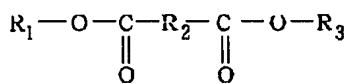
【化10】



(上記式中、R₁及びR₃は、炭素数6~32を有する有機基を示し、R₁とR₃は、同じものであっても異なってもよく、R₂は、炭素数1~20を有する有機基を示す。)

【0043】[エステルワックスの一般構造式例4]

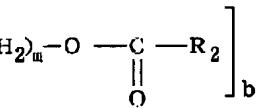
【化11】



弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなるので、フルカラートナーには好ましくない。一方、極大ピークが、90°Cを超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化せしめることが困難となり、混色性の点から好ましくない。本発明において使用するワックスの極大ピーク値の温度の測定には、例えば、バーキンエルマー社製のDSC-7を用いた。装置検出部の温度補正は、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正については、インジウムの融解熱を用いた。サンプルはアルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10°C/min.で測定した。

【0039】本発明のトナーにおいて好ましく使用し得る具体的なエステルワックスの代表的化合物例の一般的構造式の例を、以下に、(1)~(6)として示した。

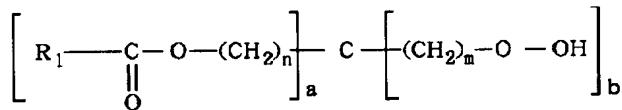
【0040】[エステルワックスの一般構造式例1]
【化8】



【化9】

(上記式中、R₁及びR₃は炭素数6~32を有する有機基を示し、且つR₁とR₃は同じものであってもなくてもよく、R₂は、-CH₂CH₂OCH₂H₄OCH₂CH₂-、(CH₂CH₃)₂CH₂O-、C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄-、(OCH₂CHCH₃)₂-で表されるビスフェノール骨格を有するもの、又は(CH₂)_n-を示し、mは1~10の整数を示し、nは1~20の整数を示す。)

【0044】[エステルワックスの一般構造式例5]
【化12】



(上記式中、aは0~4の整数を示し、bは1~3までの整数を示し、aとbの合計は4であり、R₁は、炭素数が1~40の整数を有する有機基であり、m及びnは0~25までの整数を示し、mとnが同時に0に0になることはない)

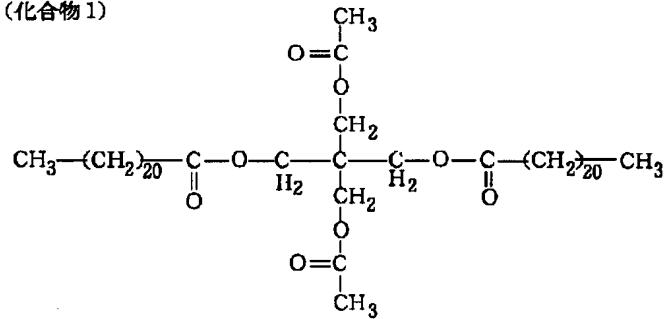
【0045】本発明のトナーにおいて好ましく用いられる上記に挙げたようなエステルワックスは、硬度0.5~5.0の値のものを使用することが好ましい。硬度が0.5未満の低軟化点物質であると、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、高温オフセット効果の発現が不充分となり易く、他方、硬度が5.0を超える場合にはトナーの保存安定性に乏しく、離型剤自身の自己凝集力も小さいため、同様に高温オフセットが不充分となり易い。尚、本発明において用いているエステルワックスの硬度は、直徑20mmφで厚さ

が5mmの円筒形状の測定用サンプルを作成した後、島津製作所(株)製のダイナミック超微小硬度計(DUH-200)で、ビッカース硬度を測定した値である。測定条件は、0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/秒の条件で10μm変位させた後、15秒間保持し、得られた打痕形状を測定してビッカース硬度を求めた。具体的な化合物としては、下記の化合物(1)~(6)が挙げられる。

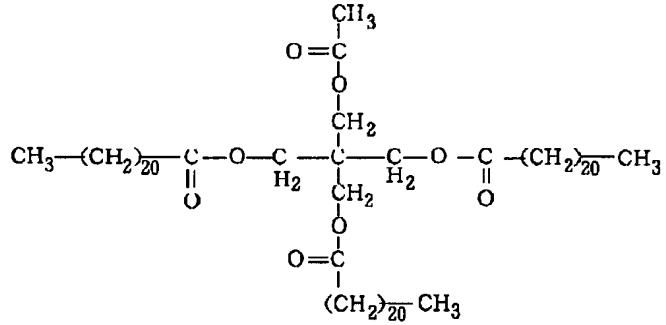
【0046】

【化13】

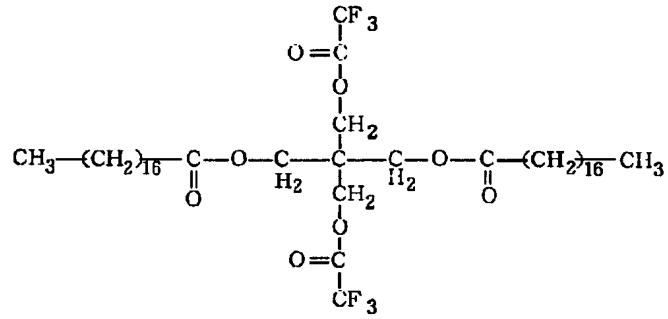
(化合物1)



(化合物2)



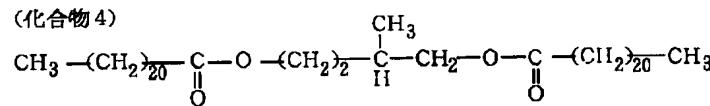
(化合物3)



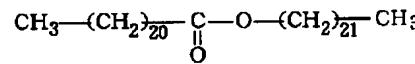
【0047】

【化14】

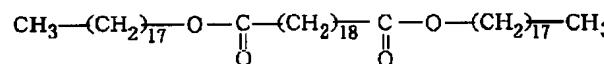
(化合物4)



(化合物5)



(化合物6)



【0048】本発明のトナーを製造する方法は、粉碎法であっても重合法であっても構わないが、本発明の構成による顕著な効果を得るためにには、より好ましくは重合法によって製造する。粉碎法によってトナーを製造する場合には、接着樹脂、着色剤、極性樹脂、離型剤、荷電制御剤、必要に応じてその他の内添剤等からなる形成材料を、加圧ニーダーやエクストルーダー、或いはメディア分散機等を用いて溶融混練し、均一に分散した後、粗粉碎したものを、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒子径のものを分級し、その後、必要に応じて機械的処理等によって不定形のものを球形化する方法等が利用できる。

【0049】一方、重合法によってトナーを製造する場合には、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号及び特公昭51-14895号公報、更に、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に提案されているように、重合性単量体、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、更に必要に応じて架橋剤、その他添加剤を、均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を作製した後、この重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続相、例えば、水系媒体（水相）中に適当な攪拌機を用いて分散して造粒し、同時に、重合性単量体に懸濁重合反応を行わせてトナー粒子を作製する方法が利用できる。

【0050】この他のトナーの製造方法としては、特開昭62-106473号公報、特開昭63-186253号公報に開示されているような、少なくとも1種類以上の微粒子を凝集させて所望の粒子径のトナーを得る界面会合法、単量体は可溶であるが、得られる重合体は不溶である水系有機溶媒を用いて直接トナーを製造する分散重合法、水溶性開始剤の存在下で直接重合させてトナー粒子を生成するソーフフリーに代表される乳化重合法によるトナー粒子の製造方法、或いは、乳化重合にシード重合を組み合わせた方法等を利用することもできる。

【0051】この中で、本発明のトナーを製造する方法として特に好ましいのは、水系媒体中で直接トナーを製造する方法である。即ち、かかる重合法により得られたトナーは球状となるので、フロー式粒子像分析装置により測定した平均円形度が、本発明のトナーの構成要件を満足し得る0.950乃至0.995の範囲内にあるも

のが容易に得られる。

【0052】重合法によって本発明のトナーを製造する場合に、着色剤として顔料を用いた場合においては、重合性単量体組成物中の顔料の解碎を容易にするために、重合性単量体組成物中に添加する前の顔料の粒度を、トナー中での分散粒径に近いものに予め調整しておくことが好ましい。例えば、アルコール系有機溶媒中の粒度分布が、個数平均径にして0.01~0.50μmのものを用いることが好ましく、より好ましくは0.01~0.30μmを用いる。尚、本発明におけるアルコール系有機溶媒中の粒度分布は、具体的に下記の方法で測定した。測定装置としてはコールターカウンターレス型（コールター社製）を用い、エタノール中へ約濃度20~400ppmとなるように顔料を添加し、超音波で60秒分散後に測定して得た個数分布値とした。

【0053】先に説明した重合法によって直接トナー粒子を得る方法においては、公知の重合性単量体が好ましく用いられる。スチレン、o(m-、p-)メチルスチレン、m(p-)エチルスチレン等のスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独で、又は一般的には、出版物ポリマーハンドブック第2版IIIのP139~192（J ohn Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（Tg）が、40~85°Cを示すように、上記単量体を適宜に混合して用いられる。即ち、理論ガラス転移温度が40°C未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方、85°Cを超える場合は、結晶性部分の残存による粒塊が画像上に生じて、特にフルカラートナーの場合においてはOHP画像の透明性を著しく低下させるので、高画質を達成し得るトナーを得るという面から好ましくない。

【0054】本発明のトナーを製造する際に粉碎法を用いた場合、結着樹脂としては、上記に挙げたような単量体成分を組み合わせて得られるスチレンーアクリル系樹脂やマレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等公知の材料が使用できる。しかし、粉碎法を用いる場合には、本発明が目的とする、結着樹脂中における帶電制御剤の分散性の維持や、帶電特性の向上等のためにはポリエステル樹脂を結着樹脂に用いることが好ましい。

【0055】結着樹脂の分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定できる。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いて、トルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えば、クロロホルム等を加え充分洗浄を行った後、THF（テトラヒドロフラン）に可溶した溶液を、ポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過して、測定用サンプルを調製し、得られた測定用サンプルを用いて、結着樹脂の分子量を測定する。具体的には、GPCとしてウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成として、昭和電工（株）製のA-801、802、803、804、805、806、807を連結したものを用いて、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用いて分子量分布を測定する。本発明においては、このようにして得られた樹脂成分の数平均分子量（Mn）が、5,000～1,000,000であり、且つ、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が2～100であるような樹脂を用いることが好ましい。

【0056】本発明のトナーの好ましい形態においては、先に述べたように、トナー中に低軟化点物質を含有させるが、低軟化点物質をトナー中に内包化させるために、重合性単量体成分の他に、更に、極性樹脂を添加せしめてもよい。この際に用いる極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

【0057】本発明のトナーにおいては、離型作用を付与するために、結着樹脂中に、先に説明したようなエステルワックスに加えて、更に、別の低軟化点物質を添加せしめてもよい。本発明に用いられる低軟化点物質としては、ASTM D3418-8に準拠して測定された、主体極大ピーク値が50～180°Cを示す化合物を用いることが好ましい。即ち、極大ピーク値が50°C未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として、得られるトナーが高温オフセット性の弱いものとなってしまい、特に、フルカラー現像剤に用いる場合に好ましくない。一方、極大ピーク値が180°Cを超えるものを用いると、現状のところ軟化点物質の結晶性や

分散性が劣化するため、トナーの定着性や透明性の面から好ましくない。本発明において、極大ピーク値の温度の測定には、例えば、パーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正には、インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正については、インジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10°C/min.で測定を行う。

【0058】上記したような熱特性を有する低軟化点物質としては、具体的には、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシャートロピッシュワックス、アミドワックス、エステルワックス、高級脂肪酸及びこれらのグラフト／ブロック化合物等が利用できる。

【0059】本発明のトナーにおいては、荷電制御剤として、ポリサッカリドのカップリング処理化合物を使用するが、これに加え、更に別の荷電制御剤を添加してもよい。この際の荷電制御剤としては、公知のものをいずれも利用できるが、無色で、トナーの帶電スピードが速く、且つ一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤を用いることが好ましい。

【0060】更に、直接重合方法を用いて本発明のトナーを製造する場合には、重合阻害性がなく、水系媒体中の可溶化物のない荷電制御剤を用いることが特に好ましい。具体的化合物としては、例えば、ネガ系の荷電制御剤としては、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖を持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリースアーレーン等が利用でき、ポジ系の荷電制御剤としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。これらの荷電制御剤は、樹脂100重量部に対し0.5～10重量部程度用いることが好ましい。

【0061】しかしながら、本発明のトナーにおいては、荷電制御剤としてポリサッカリドのカップリング処理化合物を必須の構成成分として使用しており、更に、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帶電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においても、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帶電を積極的に利用することでトナーを良好な状態に帶電できるため、本発明のトナーにおいては、これらの荷電制御剤の添加は必ずしも必要ではない。

【0062】本発明のトナーを直接重合方法を利用して製造する場合には、重合開始剤として、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサシ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等

のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0063】上記重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、重合性单量体に対して0.5～20重量%添加されて用いられる。用いる重合開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に適宜に選択して、単独又は混合して利用される。更に、重合度を、適宜に制御するため、公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0064】本発明において使用する結着樹脂を形成する場合には、下記に挙げるような架橋剤を用いることができる。例えば、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート(MANDA日本化薬)、及び以上のアクリレートをメタクリレートに変えたもの等が挙げられる。

【0065】2官能以上の多官能の架橋剤としては、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルアソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等が挙げられる。

【0066】本発明のトナーを構成する着色剤としては、通常、トナーを製造する際に用いられているものであればいずれも使用でき、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、その他あらゆる顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば、本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、着色剤としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブ

ルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGT-R、ピラゾロンオレンジ、ベンジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等の染料を使用することができる。

【0067】又、本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、着色剤として次の様なものを使用することができる。例えば、マゼンタ色トナー用の着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、163、202、206、207、209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35等が挙げられる。

【0068】本発明においては、上記に挙げた顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料とを併用して、その鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。その場合に使用し得るマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21、27、C. I. ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39、40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27、28等の塩基性染料が挙げられる。

【0069】その他の着色顔料としては、シアン用着色

顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16、17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45、又は、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0070】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントトイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、65、73、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、151、154、168、180、185、C. I. バットトイエロー1、3、20等が好適に用いられる。これらの着色剤は、通常、結着樹脂100重量部に対して、0.1～60重量部、好ましくは0.5～20重量部程度の割合で使用される。

【0071】本発明のトナー製造方法として水性媒体中の重合法を利用する場合には、用いる分散剤として、例えば、無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が挙げられ、水系媒体（水相）中に分散して使用される。これらの分散剤は、重合性单量体100重量部に対して0.2～2.0重量部を使用することが好ましい。

【0072】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒中にて、高速攪拌下、上記したような無機化合物を生成させて、これを分散剤として用いることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで、懸濁重合法に使用するのに好ましい分散剤を得ることができる。又、これら分散剤の更なる微細化のために、重合性单量体100重量部に対して0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。その際に使用する界面活性剤としては、具体的には、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤を利用でき、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0073】本発明のトナーを製造する際に直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具体的にトナーを製造することができる。重合性单量

体中に低軟化物質からなる、離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザーや超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめ、重合性单量体組成物を作製する。次に、分散安定剤を含有する水系媒体中に、通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは、重合性单量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように、攪拌速度及び時間を調節し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行いながら重合性单量体を重合させて着色樹脂粒子（トナー粒子）を作製すればよい。重合温度は40℃以上、一般的には、50～90℃の温度に設定して重合を行う。又、重合反応後半に昇温してもよく、更に、トナーフィルタ等を除去するために、反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常、重合性单量体組成物100重量部に対して水300～3,000重量部を水系分散媒として使用するのが好ましい。

【0074】本発明のトナー中には、上記に挙げたような結着樹脂成分の他に、本発明の効果に悪影響を与えない範囲で、該結着樹脂成分の含有量より少ない割合で以下の樹脂を含有させてもよい。例えば、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等である。

【0075】本発明のトナー中には、帶電安定性、現像性、流動性、耐久性等の機能を向上させるために、シリカ微粉末を外添させることが好ましい。この際に用いられるシリカ微粉末としては、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が20m²/g以上（特に30～400m²/g）の範囲内のものが良好な結果を与える。この場合のシリカ微粉末の量としては、トナー粒子100重量部に対して、シリカ微粉体を0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部程度使用することが好ましい。この際に使用するシリカ微粉末としては、必要に応じて、疎水化及び帶電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されたものを使用することが好ましい。これらの処理剤は混合して使用してもよい。

【0076】又、トナーの現像性及び耐久性を向上させるために、次に挙げるような無機粉体を添加することも好ましい。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、クロム、マンガン、ストロンチウム、錫、アンチモンの如き金属

の酸化物；チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウムの如き複合金属酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウムの如き金属塩；カオリンの如き粘土鉱物；アバタイトの如きリン酸化合物；炭化ケイ素、窒化ケイ素の如きケイ素化合物；カーボンブラックやグラファイトの如き炭素粉末が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムの微粉体を使用することが好ましい。

【0077】更に、下記に挙げるような滑剤粉末をトナーに添加してもよい。例えば、テフロン、ポリフッ化ビニリデンの如きフッ素樹脂；フッ化カーボンの如きフッ素化合物；ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩；脂肪酸、脂肪酸エステルの如き脂肪酸誘導体；硫化モリブデン等が挙げられる。

【0078】上記のような構成を有する本発明のトナーは、画像形成に用いる場合に、キャリアと併用して二成分現像剤として用いることもできる。二成分現像方法に用いる場合のキャリアとしては、従来知られているものをいずれも使用することができる。具体的には、表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属及びそれらの合金又は酸化物で形成される平均粒径20～300μmの粒子を、キャリア粒子として使用できる。又、本発明において用いるキャリアは、上記したキャリア粒子の表面が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル樹脂の如き物質によって付着又は被覆されているものであることが好ましい。

【0079】本発明のトナーは、磁性材料をトナー粒子中に含有させ磁性トナーとしてもよい。この場合には、磁性材料に、着色剤の役割を兼ねさせることもできる。この際に使用される磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。本発明において用いることのできるこれらの磁性材料としては、平均粒子径が2μm以下、好ましくは0.1～0.5μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、結着樹脂100重量部に対し20～200重量部、特に好ましくは、結着樹脂100重量部に対して40～150重量部とすることが好ましい。

【0080】次に、上記で説明した構成を有する本発明のトナーを使用して非磁性一成分現像を行なう場合における現像方法の一例を、図2に示した現像器を参照しながら説明する。図2に示した現像器は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に極めて有用である。図

中の25は潜像担持体であり、潜像形成は不図示の電子写真プロセス手段又は静電記録手段により形成される。24は現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスの如き非磁性材料からなる非磁性スリーブからなる。現像スリーブ24は、アルミニウム、ステンレス製の粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくは、その表面をガラスビーズの如き球形粒子を吹きつけて均一に粗したものや、鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたもの用いるとよい。

【0081】トナーTは、ホッパー21内に貯蔵されており、トナー塗布ローラ22によって現像スリーブ（トナー担持体）24上へ供給される。トナー塗布ローラ22として、多孔質弹性体（例えば、軟質ポリウレタンフォーム等）の発泡材よりなるローラーが好ましく用いられる。該ローラーを現像スリーブ24に対して、順方向又は逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ24上へのトナー供給と共に、現像スリーブ24上の現像後のトナー（未現像トナー）の剥ぎ取りを行なう。この際、トナー塗布ローラー22の現像スリーブ24への当接幅（ニップ幅）は、トナーの供給及び剥ぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mm程度とすることが好ましく、4.0～6.0mmとするのがより好ましい。

【0082】従って、このトナー塗布ローラー22の現像スリーブ24への当接部分においては、トナーに対してストレスが付与されるので、通常は、トナーの劣化による凝集の増大、或いは現像スリーブ24、トナー塗布ローラ22へのトナーの融着や固着が生じ易くなる。しかし、本発明のトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているので、図2に示したような構造の現像器においても好ましく使用できる。尚、図2ではトナー塗布ローラ22として多孔質弹性体を使用しているが、このようなローラーの代わりに、ナイロン、レーヨンの如き樹脂繊維より成るブラシローラを用いてよい。

【0083】現像スリーブ24上に供給されたトナーは、規制部材23によって薄層に且つ均一に塗布される。この際、弹性ブレード又は弹性ローラーからなるトナー規制部材23を用い、現像スリーブ24の表面にトナーを圧接塗布する方法が特に好ましい。弹性ブレード又は弹性ローラーは、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帶電系列の材質のものを用いることが好ましい。例えば、シリコーンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等で形成することが好適である。更に、この上に、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き材料からなる有機樹脂層を設けて構成してもよい。

【0084】上記のような材料からなる弹性ブレード又

は弾性ローラと、現像スリーブ24との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として0.1~25kg/m、好ましくは0.5~12kg/mとすることが有効である。即ち、当接圧力を0.1~25kg/mに調整することで、トナーの凝集を効果的にほぐすことが可能になり、又、トナーの摩擦帶電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0085】上記したような、ブレードにより現像スリーブ24上にトナーを薄層コートする系においては、特に非磁性一成分現像方法に適用する場合においては、充分な画像濃度を得るため、現像スリーブ24を、潜像担持体25に対して、100~300%の周速で回転させることが好ましい。更に好ましくは、120~250%の周速で回転させるとよい。

【0086】現像スリーブ24上のトナー層の厚さを、現像スリーブ24と潜像担持体25との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電界を形成することが好ましい。即ち、バイアス電源26により現像スリーブ24に、交番電場、又は交番電場に直流電場を重畠した現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ24上から潜像担持体25上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0087】[重量基準平均径、重量基準粒径標準偏差、平均円形度及び円形度標準偏差の各測定方法]以下に、本発明で使用したトナーの形状的特性についての、重量基準平均径、重量基準粒径標準偏差、平均円形度及び円形度標準偏差の各測定方法について説明する。本発明においては、扁平なシースフローとして流れる粒子像懸濁液をカラーカメラで撮像し、これを画像処理するタイプの装置を用いて測定を実施した。即ち、測定装置として、フロー式粒子像測定装置FPIA-1000(東亜医用電子社製)を用いた。その測定方法としては、先ず、ノニオン性界面活性剤(コンタミノン-N、和光純薬社製)を0.1mg含有するイオン交換水10mlにトナーを5mg加え、5分間超音波処理を行って分散させて、得られた分散液を測定用サンプルとした。超音波処理を行う超音波分散機としては、SMT社製UH-50を用い、20kHz、50Wの条件で処理を行った。

【0088】本発明で用いるトナーの形状特性の各値は、次のようにして上記装置による粒子撮像を統計的に解析して求める。粒子像の投撮面積と同じ面積を持つ真円を想定し、その相当円の直径を円相当径 d_i とする。重量基準平均径 d は、下記式によって得られる。

【0089】

【数1】

$$d = \frac{\sum (d_i * f_i)}{\sum (f_i)}$$

[f_i は、 d_i から d_{i+1} の範囲の
粒子総重量(体積)]

又、重量基準粒径標準偏差(粒径SDと略す)は、下記

式によって得られる。

【0090】

【数2】

$$\text{粒径 SD} = \frac{\sum (d_i - d)^2 * f_i}{\sum (f_i)}$$

[f_i は、 d_i から d_{i+1} の範囲の
粒子総重量(体積)]

平均円形度は、円形度を下記式とした時の各粒子の円形度の相加平均で算出される。

【0091】

【数3】

$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

又、円形度標準偏差(円形度SDと略す)は、下記式によって得られる。

【0092】

【数4】

$$\text{円形度 SD} = \sqrt{\frac{\sum (\text{円形度} - \text{平均円形度})^2}{\text{全粒子数}}}$$

【0093】[トナーの帶電量] トナーの帶電量は、トナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーティングされたフェライトキャリアを93重量部混合し、これを常温常圧下24時間放置後、5分間振とうして現像剤の測定用サンプルを調製し、これを用いて下記の要領で測定を行った。図1は、トナーのトリポ電荷量を測定するための帶電量測定装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン103のある金属製の測定容器102に、摩擦帶電量を測定しようとする上記で調製した混合物(現像剤)を約0.5~1.5gを入れて金属製のフタ104をする。このときの測定容器102全体の重量を秤 W_1 (g)とする。次に、吸引機101(測定容器102と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口から吸引し、風量調節弁106を調整して真空計105の圧力を250mmAqとする。この状態で充分に、好ましくは2分間吸引を行ってトナーを吸引除去する。このときの電位計109の電位をV(ボルト)とする。ここで108はコンデンサーであり、容量をC(μF)とする。これらの測定値から、トナーの摩擦帶電量(μC/g)は下式の如く計算される。

【0094】

【数5】

$$\text{トナーの摩擦帶電量 (mC/g)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0095】[出力画像特性]

(紙上の画像測定方法)先ず、出力画像についての紙上の画像の色相を、下記の方法で測定した。帶電量の測定の場合と同様にしてトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーティングされたフェライトキャリア93重量部を混合した現像剤を使用した。この現像剤を用いて、フル

カラー複写機CLC500改造機(キヤノン製)にて、潜像を転写材上に転写し、画像を得た。尚、この時の定着機は、上下ローラーの材質をフッ素系のものとした。このとき定着条件は、転写材として、光沢度4の秤量9.9 g/m²の紙を用い、トナーのり量0.5~0.7 mg/cm²の単色ベタ画像を得て、該画像を入射角75度で測定した光沢度が1.0~1.5になるよう定着温度を調節した。そして、得られた画像を、X-RITE SP68(D65、視野角2度; X-RITE社製)を使用し、色相角h*を測定した。

【0096】(トランスペアレンシーシート上の透過画像測定方法) 次に、出力画像について、トランスペアレンシーシート(OHP用シート)上の画像の色相を、下記の方法で測定した。フルカラー複写機(CLIC500;キヤノン社製)改造機を使用して、トランスペアレンシーシート上(CG3700:3M製)に、温度23度/湿度65%RHの環境下で、現像コントラスト32.0Vにて現像転写し、階調を有する未定着トナー画像を得た。得られたものを定着ローラーの表面がフッ素系樹脂である外部定着器(オイル塗布機能なし;ローラー径40φ)にて、定着温度180°C、プロセススピード30mm/secで、定着画像を得た。得られた定着画像の画像温度0.4~0.6の箇所をオーバーヘッドプロジェクター(OHP:3M社製9550)にて透過画像とし、白色壁面に投影した画像を、分光放射輝度計(フォトリサーチ社製PR650)にて測定した。

【0097】(色度角差△h*の算出と評価) そして、その白色壁面に投影した画像の色相角h*(OHP)と先

$$\text{カブリ(反射率)(\%)} = (\text{標準紙の反射率}) - (\text{サンプルの白べた部の反射率})$$

- A: 1. 2%以下
- B: 1. 2%を超える 1. 6%以下
- C: 1. 6%を超える 2. 0%以下
- D: 2. 0%を超える

【0100】(ベタ部の画像について) 画像濃度は、先のX-RITE SP68(D65、視野角2度; X-RITE社製)を使用し、画像濃度測定して下記の基準で評価した。

【数8】

- A: 1. 4以上
- B: 1. 3以上1. 4未満
- C: 1. 2以上3未満
- D: 1. 2未満

【0101】[転写性] 転写性は、得られた転写紙上のベタ部画像均一性を目視にて観察し、下記の基準でA、B、C、Dと評価した。

【数9】

- A: 非常に良好。
- B: 良好。
- C: 実用可であるがムラがある。
- D: ムラが目立ち実用不可

の紙上におけるべた部の色相角h*(紙)との色度差△h*を算出し、下記に示すような基準で5段階評価した。

【数6】

- △h* > 3.0 : ×
- 2.0 < △h* ≤ 3.0 : △×
- 1.0 < △h* ≤ 2.0 : △
- 0.5 < △h* ≤ 1.0 : ○△
- △h* ≤ 0.5 : △×

【0098】[高温高湿環境下での連続通紙の画像評価方法] 次に、高温高湿環境下での連続通紙の画像評価方法について説明する。フルカラーLBP(COLOR LASER SHOT LBP2030;キヤノン社製)改造機を使用して、温度30度/湿度85%RHの環境下で、転写材であるCLC用紙(80g/m²紙)上に、現像コントラスト250Vにて現像転写し、画像面積比率5%画像を形成させ1,000枚連続通紙した後に、白べた部画像とべた部画像をとり、夫々白べた部より“カブリ”を、べた部より“画像濃度”を測定した。各測定方法を以下に説明する。連続通紙は、3,000枚まで行った。

【0099】(カブリの測定方法) カブリの測定は、REFLECTOMETER MODEL TC-6DS(東京電色社製)を用い測定した。イエロートナー画像ではブルーフィルター、マゼンタトナー画像ではグリーンフィルター、シアン画像ではアンバーフィルターを使用し、下記式により算出した。カブリ値は少ない方が良好であり、下記の基準で評価した。

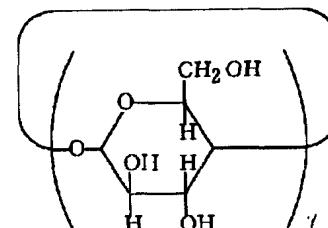
【数7】

【0102】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の配合における部数は、特に記載がない限り重量部である。

[環状ポリサッカリドの疎水化例1] n-ヘキサン50.0mlの入った1,000ccのナスフラスコを60°Cに加温し、ジフェニルジクロルシラン2gを加え、よく攪拌しながら、予めよく乾燥させておいた下記の式で表される環状ポリサッカライド15gを加えた。

【化15】



次に、このまま7分間攪拌放置後、シリカゲル(3-6メッシュの大きさ)を20g加え、更に5分間攪拌放置後、20メッシュの篩でろ過し、シリカゲルとn-ヘキサン中で処理された環状ポリサッカライドとを分離した。ろ液中のn-ヘキサンをアスピレーターで蒸留除去した後、残った固体をよく乾燥させ、コーヒーミルで解碎して、表面がカッピング処理された環状ポリサッカライドを9g得た。これを環状ポリサッカライド化合物(1)とする。該化合物の疎水化度は98%であった。

【0103】[環状ポリサッカライドの疎水化例2]ジフェニルジクロルシラン0.4gとする以外は、疎水化例1と同様にして環状ポリサッカライド化合物(2)を得

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチラクリレート単量体
- ・着色剤[C.I.ピグメントイエロー17]
- ・飽和ポリエステル
- ・ポリサッカライド化合物(1)(疎水化度=98%)
- ・離型剤<モノエステルワックス: $M_w=650$ 、 $M_n=500$ 、SP値9.0
融点65°C、溶融粘度9.2(mPa·s)>

一方、上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)5重量部を添加した分散物を分散媒中に投入し、10,000rpmで13分間造粒した。その後、高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変えて、350rpmで攪拌しつつ内温70°Cで、重合を計8時間継続させた。重合終了後、スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散剤を除去せしめた。更に、洗浄後、乾燥を行うことでイエロートナーを得た。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。

【0106】得られたトナーに疎水化処理酸化チタンを2%外添し、流動性に優れたトナーを得、このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コーティングされたフェライトキャリア93重量部を混合し、二成分系現像剤とした。得られた二成分系現像剤を使用し、キヤノン製フルカラー複写機CLC500の改造機にて、入射角75度測定の光沢15の画像、及びトランスペアレンシー画像を得て、その評価を先に説明した基準で行って、その評価結果を表2に示した。

【0107】実施例2

環状ポリサッカライド化合物(1)(疎水化度:98%)の含有量を6重量部にする以外は実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0108】実施例3

た。該化合物の疎水化度は50%であった。

【0104】実施例1

0.1MのNa₃PO₄水溶液と1MのCaCl₂水溶液を用意する。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用の四つ口フラスコ中に、イオン交換水710重量部と0.1モル-Na₃PO₄水溶液550重量部を添加し、回転数を10,000回転/秒(rpm)に調節し、65°Cに加温せしめた。ここに1.0モル-CaCl₂水溶液75重量部を徐々に添加し微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0105】

170重量部
30重量部
15重量部
12重量部
4重量部
40重量部

実施例1の処方の中で、離型剤の添加量を40部から10部に変更した以外は総て実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0109】実施例4

実施例1の処方の中で、離型剤の添加量を40部から100部に変更した以外は総て実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0110】実施例5

環状ポリサッカライド化合物(1)の代わりに、環状ポリサッカライド化合物(2)(疎水化度=50%)を4重量部使用する以外は実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0111】実施例6

実施例1の処方の中で、離型剤を、エステルワックスからパラフィンワックスに変更した以外は総て実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。この際には、

C. I. ピグメントイエロー17をC. I. ピグメントブルー15:3にする以外は、比較例1と同様にして、シアントナーを製造した。得られたシアントナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該シアントナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0122】比較例6.

C. I. ピグメントイエロー17をグラフト化カーボン

にする以外は比較例1と同様にして、ブラックトナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0123】

【表1】表1 実施例及び比較例のトナーの形状特性及び組成

トナーの色	重量平均粒径(μm)	形状特性			離型剤添加量(重量%)	荷電制御剤	
		粒径SD	平均円形度	円形度SD		疎水化度(%)	種類
実施例1	Y	6.4	2.1	0.971	0.027	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例2	Y	6.7	2.4	0.968	0.028	14.7	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例3	Y	6.4	1.8	0.973	0.022	4.2	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例4	Y	6.8	2.9	0.963	0.034	34.3	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例5	Y	6.5	2.2	0.97	0.028	14.8	50 環状ポリサッカライド化合物(2)
実施例6	Y	7.2	2.5	0.964	0.034	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例7	Y	6.5	2.4	0.955	0.041	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例8	Y	6.6	2.8	0.959	0.037	4.3	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例9	M	6.2	2	0.974	0.026	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例10	C	6.3	2.1	0.97	0.028	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
実施例11	BK	6.4	2.2	0.968	0.029	14.8	98 環状ポリサッカライド化合物(1)
比較例1	Y	6.7	3.4	0.948	0.051	14.8	2 未処理 環状ポリサッカライド
比較例2	Y	6.9	3.1	0.962	0.035	34.3	— サルコ酸 クロム化合物
比較例3	Y	6.6	3.2	0.952	0.038	14.8	— 樹脂系 荷電制御剤
比較例4	M	6.4	3.2	0.949	0.052	14.8	2 未処理 環状ポリサッカライド
比較例5	C	6.6	3.3	0.948	0.051	14.8	2 未処理 環状ポリサッカライド
比較例6	BK	6.7	3.3	0.948	0.051	14.8	2 未処理 環状ポリサッカライド

【0124】

【表2】表2-1 評価結果

$M_w = 550$ 、 $M_n = 400$ 、SP値8.5、融点68°C、溶融粘度9.0 (mPa·s) のパラフィンワックスを使用した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0112】実施例7

実施例1と同じ処方で、造粒後の重合4.5時間後に高速攪拌機を8500 rpmに調節して5分間異形化をはかり、その後4時間重合を継続してイエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0113】実施例8

ビスフェノールA系ジオール-テレフタル酸-トリメリット酸縮合物（モノマー混合重量比=50:45:5、 $MW = 53,000$ ）からなるポリエステル樹脂100重量部に対して、C. I. ピグメントイエローを178重量部、サリチル酸亜鉛化合物を2重量部、離型剤を5重量部加えて、溶融混練、粉碎及び分級し、且つハイブリダイザー（奈良機械社製）を用いて機械的処理を行ってイエローの樹脂粒子を得た。離型剤には、モノエステルワックス（ $M_w = 650$ 、 $M_n = 500$ 、SP値9.0、融点65°C、溶融粘度9.2 mPa·s）を使用した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0114】実施例9

C. I. ピグメントイエロー17をC. I. ピグメントレッド122にする以外は実施例1と同様にして、マゼンタトナーを製造した。得られたマゼンタトナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該マゼンタトナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0115】実施例10

C. I. ピグメントイエロー17をC. I. ピグメントブルー15:3にする以外は実施例1と同様にして、シアントナーを製造した。得られたシアントナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示

した。更に、該シアントナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0116】実施例11

C. I. ピグメントイエロー17をグラフト化カーボンにする以外は実施例1と同様にして、ブラックトナーを製造した。得られたブラックトナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該ブラックトナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0117】比較例1

未処理のポリサッカライドにする以外は実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0118】比較例2

実施例1の処方の中で、離型剤の添加量を40部から100部に変更し、且つポリサッカライド化合物（1）をサリチル酸クロム化合物にする以外は実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0119】比較例3

環状ポリサッカライド化合物（1）を樹脂系荷電制御剤にする以外は実施例1と同様にして、イエロートナーを製造した。得られたイエロートナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該イエロートナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0120】比較例4

C. I. ピグメントイエロー17をC. I. ピグメントレッド122にする以外は比較例1と同様にして、マゼンタトナーを製造した。得られたマゼンタトナーについて重量平均粒径及び各形状特性を測定し、その結果を表1に示した。又、使用した離型剤の添加割合も合わせて示した。更に、該マゼンタトナーを用いて実施例1と同様にして現像剤を作製し、画像を形成して、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示した。

【0121】比較例5

	紙とOHPシート 色相角差△h*	帶電量 (mC/kg)	高温高湿下での連続通紙におけるカブリ						
			初期	1K	1K後	2K	2K後	3K	3K後
実施例1	A	-38	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	-39	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	-34	A	A	A	A	B	A	B
実施例5	A	-36	A	A	A	A	B	A	B
実施例6	A	-32	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	-34	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	A	-34	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	-38	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	-15	C	C	D	D	D	D	D
比較例2	D	-35	A	A	A	A	B	A	B
比較例3	B	-30	A	A	A	A	B	A	C
比較例4	C	-18	C	C	D	D	D	D	D
比較例5	C	-17	C	C	D	D	D	D	D
比較例6	C	-15	C	C	D	D	D	D	D

表中、1Kとは、1,000枚のことであり、
1K後とは、1,000枚終了後、立ち上げ直した直後のことである。
【表3】表2-2 評価結果

	高温高湿下での連続通紙における画像濃度							転写性
	初期	1K	1K後	2K	2K後	3K	3K後	
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例2	A	A	A	A	B	A	B	B
比較例3	A	A	A	A	B	A	C	C
比較例4	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例5	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例6	C	C	D	D	D	D	D	D

表中、1Kとは、1,000枚のことであり、
1K後とは、1,000枚目終了後、立ち上げ直した直後のことである。

【0126】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
帯電制御性に優れ、且つ迅速帯電性に優れ、特に、高温
高湿下において、耐久後における再スタート時の画像濃
度低下や転写材上へのカブリの悪化の少ない画像が安定
して得られるトナーが提供される。又、本発明によれ
ば、トナーバインダー中の荷電制御剤の分散性が改善
されるので、特に、高温高湿下における連続通紙時の画
像濃度推移が安定で、且つ転写材上のカブリの発生が少

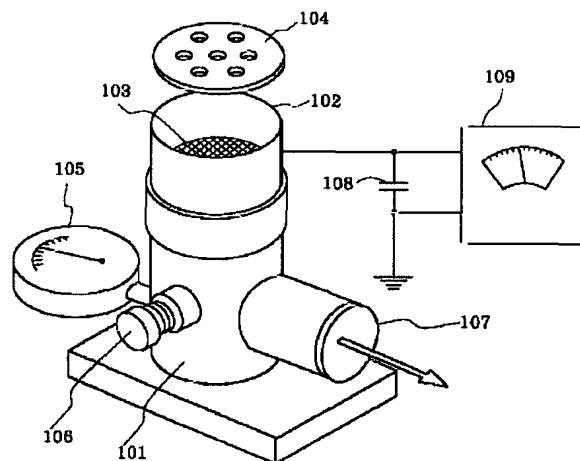
ない高品位画像が得られるトナーが提供される。更に、
本発明によれば、被転写材の光沢度の高低に左右されな
いバランスの取れた色相を有する画像が得られるトナー
が提供される。

【図面の簡単な説明】

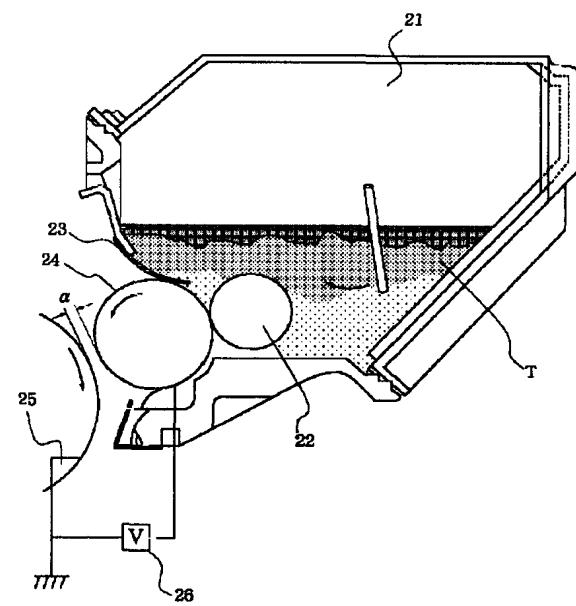
【図1】本発明で使用したトナーの摩擦帯電量を測定す
る装置の概略斜視図である。

【図2】本発明で使用した現像器の概略断面図である。

【図1】



【図2】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

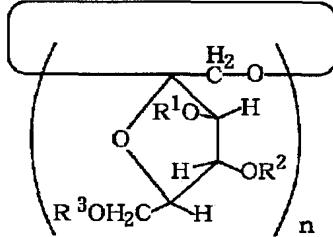
CLAIMS

[Claim(s)]

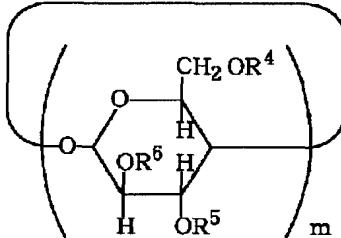
[Claim 1] It is a toner which contains one or more kinds of coupling processing compounds of polysaccharide as binding resin, colorant, and a charge controlling agent at least. A coupling processing compound of this polysaccharide Following general formula (i) and/. Or a toner which is a coupling compound of a cyclic polysaccharide expressed with following general formula (ii), and is characterized by each weighted solidity of a toner measured by a flow type particle image analysis apparatus being within the limits of the following.

(a) Particle diameter standard deviation of a within the limits (d) weight reference whose mean particle diameter of a within the limits (c) weight reference of 0.015 thru/or 0.050 of the degree of mean circle form the within the limits (b) circularity standard deviation of 0.950 thru/or 0.995 is 3 micrometers thru/or 9 micrometers is within the limits of 1.5 thru/or 3.0. [Formula 1]

一般式 (i)



一般式 (ii)



(m and n express the integer of 3-100 respectively among the above-mentioned formula, coupling of one is carried out at least among R¹ ~ R⁶, and each of R¹ by which coupling is not carried out ~ R⁶ expresses a hydrogen atom.)

[Claim 2] The toner according to claim 1 which contains low softening point material 5 thru/or 30% of the weight.

[Claim 3] The toner according to claim 1 or 2 with which low softening point material has one or more with a carbon numbers of 15 or more long chain ester parts.

[Claim 4] The toner according to any one of claims 1 to 3 with which a coupling processing compound of a cyclic polysaccharide has denaturalized, and this denaturation object is the same respectively, or consists of a mixture of saccharide units of mirror image isomer, or these units.

[Claim 5] The toner according to any one of claims 1 to 4 which is a toner obtained by a

manufacturing method which polymerizes a polymerization nature monomer and obtains particle toner directly after corning at least a polymerization nature monomer composition which has a polymerization nature monomer, colorant, and a charge controlling agent in a drainage system medium.

[Claim 6] A toner, wherein each weighted solidity of a toner which was provided with the following and measured by a flow type particle image analysis apparatus is within the limits of the following.

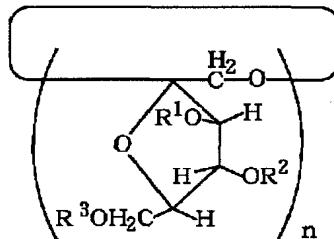
At least, they are binding resin and colorant.

A host compound in which it is a toner containing one or more kinds of clathrates which use a coupling processing compound of polysaccharide as a host compound, and this clathrate consists of following general formula (i) and/or a coupling processing compound of a cyclic polysaccharide expressed with following general formula (ii).

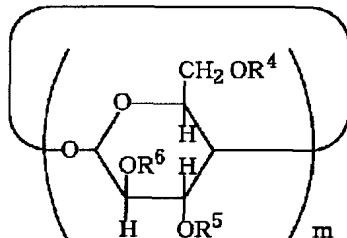
One sort or a guest compound beyond it by which inclusion is carried out all over an opening which this host compound has.

(a) Particle diameter standard deviation of a within the limits (d) weight reference whose mean particle diameter of a within the limits (c) weight reference of 0.015 thru/or 0.050 of the degree of mean circle form the within the limits (b) circularity standard deviation of 0.950 thru/or 0.995 is 3 micrometers thru/or 9 micrometers is within the limits of 1.5 thru/or 3.0. [Formula 2]

一般式 (i)



一般式 (ii)



(Each of R¹ by which m and n express the integer of 3-100 respectively among the above-mentioned formula, and coupling of one is carried out at least among R¹ - R⁶, and coupling is not carried out - R⁶ expresses a hydrogen atom.)

[Claim 7] The toner according to claim 6 which is the compound chosen from a group which a guest compound becomes from salts of organic acid, inorganic acid, an organic base, inorganic bases, these acid, and a base.

[Claim 8] The toner according to claim 6 or 7 whose degree of hydrophobing of a coupling processing compound of a cyclic polysaccharide is not less than 30% more preferably not less than 20%.

[Claim 9] The toner according to any one of claims 6 to 8 which is a toner obtained by a manufacturing method which polymerizes a polymerization nature monomer and obtains particle toner directly after corning at least a polymerization nature monomer composition which has a polymerization nature monomer, colorant, and a charge controlling agent in a drainage system medium.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner used for the record method using a xerography, an electrostatic recording method, magnetic recording, and the method of recording a toner jet method. It is related with the toner used for the electro photography of a copying machine, a printer, fax, etc., electrostatic recording, and electrostatic printing which make it transfer on a transfer material and form a picture beforehand in detail after forming a toner image on electrostatic latent image support (it is only hereafter called image support).

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many methods are conventionally known as a xerography, Generally, use a photoconductivity substance and an electric latent image is formed on image support (photo conductor) by various means, Subsequently, after developing this latent image with a toner, considering it as a visible image and transferring a toner image to transfer materials, such as paper, if needed, a toner image is established on a transfer material with heat, a pressure, etc., and a copy is obtained. As a method of visualizing an electric latent image, the cascade developing-negatives method, the magnetic brush developing-negatives method, the pressurizing development method, etc. are known. The method of making magnetic toner fly from on a developing sleeve in a magnetic field to up to a photo conductor is also used for magnetic toner and a center using the rotation developing sleeve which allotted the magnetic pole.

[0003] The two-ingredient development system which uses the binary system developer which consists of a toner and a career, and the one-ingredient development system using the one component system developer which consists only of a toner which does not use a career are one of the development systems used when developing an electrostatic latent image. Since carrier particles, such as a glass bead and iron powder, are required for a two-ingredient development system, it is difficult a miniaturization and to carry out the weight saving of the one-ingredient development system ratio **** developer itself. In a two-ingredient development system, since it is necessary to keep the concentration of the toner in a career constant, toner density is detected and the device which supplies the toner of an initial complement is needed. Therefore, also at this point, there is a tendency for a developer to become heavy greatly and cost also becomes high. On the other hand, since such a device is not needed in an one-ingredient development system, and a device can be too made cheap small lightly, it is desirable.

[0004] In the printer, LED and a LBP printer are the mainstream of the latest commercial scene. as a direction of technical, high resolution, i.e., the thing which was about 300 dpi conventionally, is being set more to 1200 and also 2400dpi.

In connection with this flow, highly minute has been required more also in a development system. Also in a copying machine, highly minute-ization by digitization is the mainstream of the latest commercial scene, therefore the development system is also progressing in the high resolution direction, and high resolution and a high definition development system have been required more like a printer.

[0005] On the other hand, in the development of the electrostatic latent image by a toner, in order to give desired frictional electrification nature to particle toner for the purpose of

performing higher definition development, adding a specific charge controlling agent as an additive agent is performed. As a publicly known charge controlling agent known for the technical field concerned, there are resin containing metallic complexes, such as a metallic complex of a monoazo color, hydroxycarboxylic acid, dicarboxylic acid, and aromaticdiol, and an acid component, for example as negative frictional electrification nature today. As a charge controlling agent of right frictional electrification nature, the polymer etc. which have nigrosine dye, azine dye, triphenylmethane series dyes and pigments, quarternary ammonium salt, and quarternary ammonium salt in a side chain are known well, for example.

[0006]As a new proposal, to JP,6-124002,A, JP,6-118719,A, etc. The toner which uses the polysaccharide as a charge controlling agent is indicated, and the toner which uses a polysaccharide clathrate as a charge controlling agent is further indicated to JP,7-062249,A. Although the toner which uses these polysaccharide for a charge controlling agent was effective in the improvement in electrification controllability, it was lacking in environmental stability-proof, and there was a practical problem. When making it contain in a toner, these conventional charge controlling agents had the bad dispersibility to common binding resin, and since electrostatic property distribution of particle toner became large, when it was used for image formation, they had a case where image fogging arose or a problem was produced in transfer nature.

[0007]On the other hand, in order to solve the above-mentioned problem to JP,8-95306,A and JP,8-325305,A, the method of using the denaturation thing of the polysaccharide as a charge controlling agent is indicated. However, although some effect has been checked by using the denaturation thing of the polysaccharide in the point that the dispersibility of a charge controlling agent is improved compared with the case of the previously quoted well-known example, as a result of this invention persons' examination, about image fogging or transfer nature, there was a problem and it was still insufficient practical.

[0008]

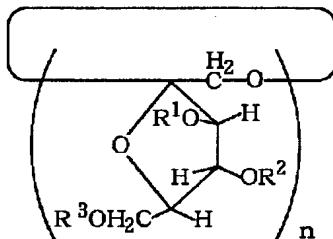
[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention solves the technical problem of the above-mentioned conventional technology, and there is in providing the toner which has improved the above-mentioned fault. Namely, especially in [are providing the toner which excels / purpose / of this invention / in electrification controllability and is excellent in quick electrostatic property and] the bottom of high-humidity/temperature, Providing the toner which can provide the picture which is few and has still less aggravation of fogging to the transfer material top at the time of a new start has the image concentration fall at the time of the new start after durability. Other purposes of this invention have stably image concentration transition at the time of the continuation passage of sheets under high-humidity/temperature in providing the toner which can provide a picture with little fogging on a transfer material especially by improving the dispersibility of the charge controlling agent to the inside of a toner binder. Other purposes of this invention are to provide the toner which can provide the picture which has the hue which the balance which is not influenced by the height of the degree of brilliancy of a transfer material was able to take.

[0009]

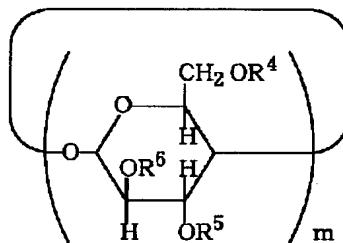
[Means for Solving the Problem]The above-mentioned purpose is attained by following this invention. Namely, this invention is a toner which contains one or more kinds of coupling processing compounds of polysaccharide as binding resin, colorant, and a charge controlling agent at least, A coupling processing compound of this polysaccharide Following general formula (i) and/. Or it is a coupling compound of a cyclic polysaccharide expressed with following general formula (ii), and each weighted solidity of a toner measured by a flow type particle image analysis apparatus is a toner being within the limits of the following.

(a) Particle diameter standard deviation of a within the limits (d) weight reference whose mean particle diameter of a within the limits (c) weight reference of 0.015 thru/or 0.050 of the degree of mean circle form the within the limits (b) circularity standard deviation of 0.950 thru/or 0.995 is 3 micrometers thru/or 9 micrometers is within the limits of 1.5 thru/or 3.0. [Formula 3]

一般式 (i)



一般式 (ii)



(m and n express the integer of 3-100 respectively among the above-mentioned formula, coupling of one is carried out at least among R¹ - R⁶, and each of R¹ by which coupling is not carried out - R⁶ expresses a hydrogen atom.)

[0010]

[Embodiment of the Invention] A desirable embodiment is listed to below and this invention is explained to it still in detail. This invention persons by using a specific compound as a charge controlling agent (charge controlling agent), and making the shape property of a toner specific, as a result of inquiring wholeheartedly to achieve the above objects, The toner with which the problem of the above-mentioned conventional technology was solved was obtained, and it found out that there was a remarkable effect, and resulted in this invention. the coupling processing compound of the polysaccharide which has cyclic structure as a specific compound especially used as a charge controlling agent -- or, coupling processing of a cyclic polysaccharide -- compounds -- when using the clathrate which consists of a host compound and a guest compound confined in the three-dimensional opening of the structure, it turned out that the remarkable effect of this invention is acquired.

[0011] First, the coupling processing compound of the polysaccharide suitable as a charge controlling agent used for the toner of this invention which has cyclic structure is explained concretely. Hydrophobing of the cyclic polysaccharide is carried out by performing coupling processing, and it is made to contain in a toner in this invention. As a result, even if it manufactures a toner with the wet process using a suspension polymerization method etc., the toner which has the outstanding characteristic is obtained. Namely, if the cyclic polysaccharide by which hydrophobing processing is not carried out is used when manufacturing the toner containing a cyclic polysaccharide with the wet process using a drainage system medium, Since it arises that an unsettled cyclic polysaccharide dissolves into a drainage system medium, it arises that the function outstanding as a charge controlling agent of a cyclic polysaccharide serves as a toner which is not fully demonstrated. When a polymerization nature monomer composition was corned, it was generated by a lot of fines which have an adverse effect on development nature, and also when fault arose, it was.

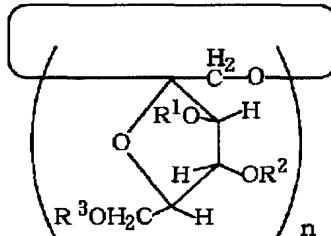
[0012] With the coupling processing compound of the polysaccharide which has the cyclic structure used in this invention. It is the polysaccharide (the oligosaccharide (oligosaccharide) united two to about ten is included) which monosaccharides, such as fructose and glucose, combined, and was combined annularly, and some hydroxyl groups are those by which the coupling processing compound is carried out at least. [two or more] The annular coupling processing compound of fructans which two or more fructose which is expressed with following general formula (i) specifically combined annularly, for example, Or the coupling processing

compound of the cyclodextrin (the structure of alpha-cyclodextrin containing six glucose residue is shown in the following figure) which two or more glucose which is expressed with following general formula (ii) combined annularly is mentioned. In this invention, the coupling processing compound of the cyclic polysaccharide has denaturalized, and this denaturation object is the same respectively, or may consist of a mixture of the saccharide units of mirror image isomer, or these units.

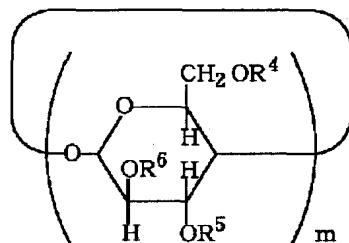
[0013]

[Formula 4]

一般式 (i)



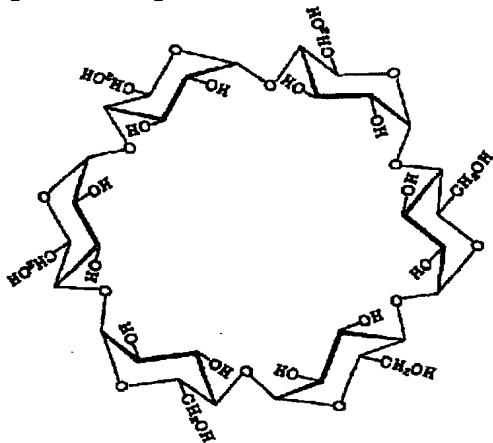
一般式 (ii)



(m and n express an integer of 3-100 respectively among the above-mentioned formula, coupling of one is carried out at least among R¹ - R⁶, and each of R¹ by which coupling is not carried out - R⁶ expresses a hydrogen atom.)

[0014]

[Formula 5]



[0015]Here, cyclodextrin points out that which monosaccharides, such as glucose, fructose, xylose, galactose, mannose, and arabinose, lost the water molecule, combined, and generally carried out condensation polymerization to many annular. [two or more] As typical cyclodextrin which exists in a nature, the cyclo inulo-oligosaccharide which consists of fructose, or the cyclodextrin which consists of glucose is mentioned.

[0016]the bonding number n of the monosaccharide which constitutes the coupling processing compound of the cyclic polysaccharide expressed with (i) in this invention -- 3-100 -- desirable

— 4-60 — it is 6-30 more preferably. the bonding number m of the monosaccharide which constitutes the esterification material of the cyclic polysaccharide expressed with formula (ii) — 3-100 — desirable — 4-60 — it is 6-12 more preferably.

[0017]About the above-mentioned synthesizing method of a cyclic polysaccharide, it can carry out by a publicly known method. For example, each annular system which consists of 6-9 monosaccharide molecules is obtained by cyclodextrin's making amylase act on starch and refining it by a fractional precipitation method which mixes a suitable organic solvent from a mixture of various decomposition products acquired by carrying out zymolysis. A manufacturing method of a cyclic polysaccharide and its derivative is concretely opened to JP,2-252701,A.

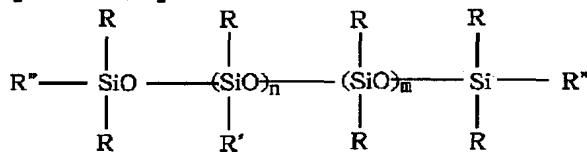
[0018]Although a dry method which adds an annular poly soccer RIDOHE coupling agent by which gaseous phase churning was carried out as a method of carrying out coupling of the cyclic polysaccharide produced by performing it above, and wet process performed in a solution are generally used, as a uniform approach on the surface of pulverized coal, the wet process is more preferred. A kind of coupling agent to be used In this case, a silane coupling agent, It is preferred to process by processing agent like an organic silicon compound of a silane coupling agent which has a functional group, a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various modified silicone oil, and others, a titanate coupling agent, etc. These processing agents may be independent, or they may be used, mixing.

[0019]Although an example of a coupling agent is given to below, this invention is not limited to this. As a silane coupling agent, pass and, for example KISAME chill disilazane, Trimethylsilane, a trimethyl KURORU silane, trimethylethoxysilane, A dimethyl dichloro silane, methyltrichlorosilan, an allyldimethyl KURORU silane, An allylphenyl dichloro silane, a benzylidimethyl KURORU silane, a bromine methyldi MECHIRUKURORU silane, alpha-KURORU ethyl trichlorosilan, beta-KURORU ethyl trichlorosilan, KURORUMECHIRU dimethyl KURORUSHIRAN, Tori ORGANO silyl acrylate, Vinylidimethyl acetoxy silane, a dimethylethoxy silane, dimethyldimethoxysilane, diphenyl diethoxysilane, hexamethyl disiloxane, 1,3-divinyl tetramethyl disiloxane, 1,3-diphenyl tetramethyl disiloxane, etc. are mentioned.

[0020]In order to give the frictional electrification characteristic of plus to cyclic polysaccharide powder by which hydrophobing was carried out, a nitrogen-containing silane coupling agent may be used. As a nitrogen-containing silane coupling agent, for example Aminopropyl trimethoxysilane, Aminopropyl triethoxysilane, dimethylaminopropyl trimethoxysilane, Diethylamino propyltrimethoxysilane, dipropylamino propyltrimethoxysilane, Dibutylamino propyltrimethoxysilane, monobutylamino propyltrimethoxysilane, Diocetylamino propyltrimethoxysilane, dibutylamino propyl dimethoxysilane, a dibutylamino propyl monomethoxy silane, dimethylaminophenyl trimethoxysilane, trimethoxy ****- gamma-propylbenzylamyl, etc. are mentioned.

[0021]As a suitable thing in a case of using silicone oil as a coupling agent, what is shown with a following formula is mentioned, for example.

[Formula 6]



(上記式中、R は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、
 R' は、アルキル基、ハロゲン変性アルキル基、フェニル基、
 変性フェニル基の如きシリコーンオイル変性基を示し、
 R'' は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はアルコオキシ基を示す。)

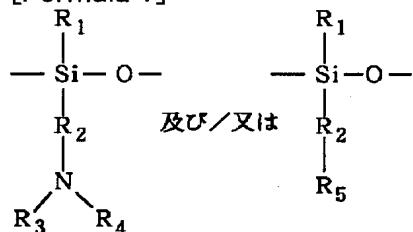
[0022]As such a thing, dimethyl silicone oil, alkyl modified silicone oil, alpha-methylstyrene modified silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, fluoride modified silicone oil, etc. are mentioned, for example. As for these silicone oil, it is preferred that the viscosity at 25 ** uses the thing of 50 to 100 centistokes.

[0023]Under the present circumstances, in order to give the frictional electrification characteristic of plus with hydrophobicity to the cyclic polysaccharide powder by which

hydrophobing was carried out, nitrogen-containing silicone oil may be used. For example, although the silicone oil possessing the substructure expressed with a side chain with a following formula at least as silicone oil which has a nitrogen atom can be mentioned, such a thing can be used conveniently.

[0024]

[Formula 7]



(Among the above-mentioned formula, R₁ shows hydrogen, an alkyl group, an aryl group, or an alkoxy group, R₂ shows an alkylene group or a phenylene group, R₃ and R₄ show hydrogen, an alkyl group, or an aryl group, and R₅ shows a nitrogen-containing heterocycle group.)

[0025]The above-mentioned alkyl group, an aryl group, an alkylene group, and a phenylene group are the ranges which may have the ORGANO group which has a nitrogen atom, and do not spoil electrostatic property, and may have substituents, such as halogen.

[0026]The amount of coupling agent used which mentioned the cyclic polysaccharide to the above which can carry out hydrophobing processing is two to 35 weight section more preferably one to 50 weight section to cyclic polysaccharide powder 100 weight section. If coupling processing is carried out and a cyclic polysaccharide is used as a component of a toner in the state where hydrophobing is not carried out as stated previously, hygroscopicity under high-humidity/temperature cannot be improved and improvement in development nature or the transfer nature characteristic cannot be expected. Since that the unsettled polysaccharide dissolves into a drainage system medium arises when elegance is used conventionally by which hydrophobing processing is not carried out by carrying out coupling processing when the toner of this invention is manufactured with wet process, the function of the added charge controlling agent will be a toner which cannot fully be demonstrated. In the case of a granulation, it is easy to generate many fines which have an adverse effect on development nature, and fault arises also at this point.

[0027]As mentioned above, in a toner of this invention, it is very important to carry out hydrophobing of the cyclic polysaccharide added as a charge controlling agent by performing coupling processing. As a grade of concrete hydrophobing in that case, when expressed with the degree of hydrophobing, it is preferred to process so that the degree of hydrophobing may be not less than 20%. That is, when the degree of hydrophobing is less than 20%, it will happen that a cyclic polysaccharide dissolves into a drainage system medium for example, in wet process which manufactures a toner in the above-mentioned drainage system medium, and a function as a charge controlling agent of a cyclic polysaccharide will be a toner which cannot fully be demonstrated. The degree of hydrophobing in this invention was measured as follows. The sample offering impalpable powder 0.2g was added in 50 ml of water in an Erlenmeyer flask, methanol was dropped until humidity of the whole quantity of impalpable powder was carried out from view let, and it titrated with methanol. In the case of titration, a solution in a flask is always agitated with a magnetic stirrer. It is expressed as a percentage of methanol at the time of the terminal point being observed when the whole quantity of impalpable powder is suspended in a fluid, and the degree of hydrophobing reaching a terminal point, and methanol in a liquid mixture of water.

[0028]Methods of making a toner containing a coupling processing compound of a cyclic polysaccharide which is used as a charge controlling agent which constitutes a toner of this invention and which was explained by the above include a method of carrying out internal to a toner, and a method of carrying out externally adding to a toner. And as for an addition in a case

of carrying out internal, it is preferred to consider it as 0.1 to 10 weight section to binding resin 100 weight section, and it is more preferred to use it in the range of 0.5 to 5 weight section. That is, in 0.1 or less weight section, an addition has few effects of improvement in the electrifying characteristic of a toner, and is not preferred. On the other hand, in ten or more weight sections, it is not desirable from an economic viewpoint. As for an addition in a case of carrying out externally adding of the charge controlling agent, it is preferred to consider it as 0.01 to 5 mass part to binding resin 100 weight section, and it is preferred to stick a charge controlling agent to a toner surface in mechanochemical in this case especially. In a toner of this invention, although a coupling processing compound of a cyclic polysaccharide is used as a charge controlling agent, it can also be used combining a publicly known charge controlling agent.

[0029]In a toner of this invention, each weighted solidity of shape of that the above-mentioned specific charge controlling agent contains and a toner at the time of measuring by a flow type particle image analysis apparatus is adjusted so that it may have a value of a specific range. That is, when the degree of mean circle form, circularity standard deviation, a pitch diameter of a weight reference, and particle diameter standard deviation of a weight reference are measured, respectively, a toner of this invention is constituted by flow type particle image analysis apparatus so that following (a) – (d) may be satisfied.

(a) Particle diameter standard deviation of a within the limits (d) weight reference whose mean particle diameter of a within the limits (c) weight reference of 0.015 thru/or 0.050 of the degree of mean circle form the within the limits (b) circularity standard deviation of 0.950 thru/or 0.995 is 3 micrometers thru/or 9 micrometers is within the limits of 1.5 thru/or 3.0. [0030]If there is each weighted solidity of shape of a toner within above limits according to this invention persons' examination, Since it can be made to adhere to homogeneity more when an external additive is made to adhere to the coloring resin particle surface which constitutes a toner for the purpose of giving mobility, transfer efficiency can be raised more. In a toner of this invention, low softening point material mentioned later is added, and if it is a toner which has the above shape properties when it is used with a specific charge controlling agent explained above, the dispersibility of a charge controlling agent will become fitness more, and transfer nature's of a toner will improve in connection with it.

[0031]When the degree of mean circle form is less than 0.950, also in combination with a specific charge controlling agent explained above, it is hard to demonstrate sufficient electrifying capability, and transfer efficiency falls easily. On the other hand, when the degree of mean circle form exceeds 0.995, it becomes easy to carry out packing of the toner in a development counter, and developer deterioration is easy to be promoted, and even if it uses a specific charge controlling agent explained above, maintenance of electrostatic property becomes difficult. A picture characteristic which charged distribution between particle toner spread and was stabilized when circularity standard deviation exceeded 0.050 is a stake for obtaining. On the other hand, when circularity standard deviation is less than 0.015, it becomes easy to carry out packing of the toner in a development counter, and developer deterioration is easy to be promoted, and even if it uses a specific charge controlling agent explained above, maintenance of electrostatic property becomes difficult.

[0032]When mean particle diameter of a weight reference is less than 3 micrometers, even if it uses a specific charge controlling agent explained above, an effect of making the dispersibility of colorant improving is small. On the other hand, when mean particle diameter of a weight reference exceeds 9 micrometers, quick electrifying capability will become less than a thing of a fitness range in combination with a specific charge controlling agent explained above. When particle diameter standard deviation of a weight reference exceeds 3.0, electrification quantity distribution cannot become uniform easily like a case of circularity standard deviation. When particle diameter standard deviation of a weight reference is less than 1.5, it becomes easy to carry out packing of the toner in a development counter, and developer deterioration is easy to be promoted, and even if it uses a specific charge controlling agent explained above, maintenance of electrostatic property becomes difficult.

[0033]In a toner of this invention, it is also preferred to add low softening point material and low

softening point material which has one or more with a carbon numbers of 15 or more long chain ester parts preferably as a release agent which has an operation of a distributed auxiliary agent to a specific charge controlling agent explained above. Specifically as such a thing, ester wax is mentioned. Hereafter, it explains taking the case of ester wax.

[0034]When a toner of this invention is made into a mode which added the above-mentioned ester wax, about a reason a toner which was more excellent in the characteristic is obtained this invention persons. Since a coupling section of the above-mentioned specific charge controlling agent used by this invention and an ester group in a wax have compatibility, as a result of incorporating a charge controlling agent into a wax which has hydrophobicity, it thinks for dispersibility to inside of a toner to improve. Therefore, in this invention, if a wax which has an ester group is combined with a specific charge controlling agent used by this invention and a toner is constituted, improvement in further electrifying characteristic will be attained. This viewpoint showed that suitable waxes for a toner of this invention were what has one or more long chain ester parts whose carbon numbers are 15 or more, and a wax which has 30 or less or more 15 long chain ester part still more preferably, as a result of this invention persons' inquiring in detail.

[0035]Namely, when a wax whose carbon number is less than 15 is used, Although surface treatment of a specific charge controlling agent used by this invention is carried out, becoming easy to produce shift of colorant to a fixing roller side, becoming easy to produce back projection to paper at the time of fixing, and reducing roller endurance for quantity of heat of a fixing machine, arises. On the other hand, if a carbon number exceeds 30, the plastic effect to resin of a wax will become large too much, and fixability will fall.

[0036]Necessity's for a full color double-sided picture is increasing, and in recent years in this case, When forming a double-sided picture, a toner image on a transfer paper first formed in the surface fully needs to take into consideration the high-temperature-offset-proof nature of a toner more from next, passing a heating unit of a fixing assembly again, also when forming a picture in a rear face. For that purpose, it is preferred to add to some extent a lot of ester wax.

[0037]Ester wax used in this invention also has the purpose of giving a mold-release characteristic and transparency other than the purpose of reforming a charge controlling agent which is an indispensable constituent of a toner of this invention, to a toner. Therefore, in a toner of this invention, it is preferred to add in a toner ester wax which was described above about 5 to 30% of the weight. That is, in less than 5% of the weight of addition, sufficient effect which reforms a charge controlling agent used by this invention cannot be expected, but a tendency which shows an offset phenomenon also has a picture on the back further at the time of fixing of a double-sided picture. On the other hand, since it will be easy to generate device weld and weld of a toner and shock-resistant power to a photo conductor drum will also decline, for example at the time of manufacture of a toner if quantity of ester wax exceeds 30 % of the weight, it becomes easy to generate filming. Ester wax is added to a specific charge controlling agent used by this invention, and a publicly known means of masterbatch-izing beforehand can be applied as a concrete means to reform this charge controlling agent.

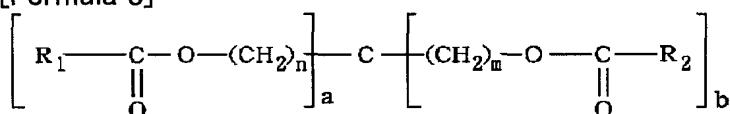
[0038]In a toner of this invention, a compound which a subject maximum peak value measured as ester wax which can be used conveniently based on ASTM D3418-8 shows 40-90 ** is mentioned. Since autoagglutination power of low softening point material becomes it weak that a maximum peak is less than 40 ** and high-temperature-offset-proof nature becomes weak as a result, to full color toner, it is not desirable. On the other hand, if a maximum peak exceeds 90 **, it becomes high, it becomes difficult to make the fixed image surface smooth moderately, and fixing temperature is not preferred from a point of mixed-colors nature. DSC-7 by PerkinElmer, Inc. was used for measurement of temperature of a maximum peak value of a wax used in this invention, for example. About amendment of quantity of heat, the heat of fusion of indium was used for correction for temperature of a device primary detecting element using the melting point of indium and zinc. Using aluminum bread-making, a sample set empty bread to contrast and measured it by a heating rate of 10 ** / min.

[0039]An example of a concrete general structural formula of an example of a typical compound of ester wax which can be preferably used in a toner of this invention was shown as (1) - (6)

below.

[0040][The example 1 of a general structural formula of ester wax]

[Formula 8]



(上記式中、a及びbは、0～4までの整数を示し、aとbとの合計は4であり、

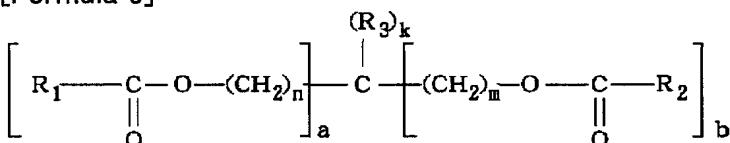
R₁及びR₂は、炭素数が1～40の整数を有する有機基を示し、

且つ、R₁とR₂との炭素数差が3以上であり、

更に、m及びnは0～25の整数を示し、且つmとnが同時に0になることはない。)

[0041][The example 2 of a general structural formula of ester wax]

[Formula 9]



(上記式中、a及びbは0～3の整数を示し、aとbの合計は、1乃至3であり、

R₁及びR₂は、炭素数が1から40の整数を有する有機基を示し、

且つR₁とR₂との炭素数差が3以上であり、

R₃は水素原子又は炭素数が1以上の有機基を示し、

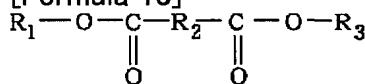
aとbの合計が2のとき、R₃の少なくとも一方は炭素数が1以上の有機基であり、

kは1～3の整数を示し、更に、m及びnは0～25の整数を示し、

mとnが同時に0になることはない。)

[0042][The example 3 of a general structural formula of ester wax]

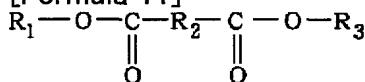
[Formula 10]



(Among the above-mentioned formula, R₁ and R₃ show the organic group which has the carbon numbers 6-32, and their R₃ may be the same as R₁, or they may differ, and R₂ shows the organic group which has the carbon numbers 1-20.)

[0043][The example 4 of a general structural formula of ester wax]

[Formula 11]

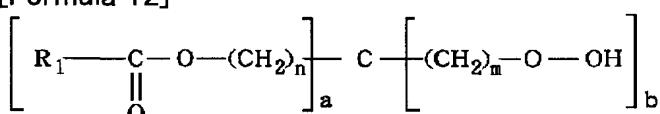


(Among the above-mentioned formula, R₁ and R₃ show the organic group which has the carbon numbers 6-32, and R₃ may be the same as R₁, or there may not be, and R₂ it) -

CH₂CH₂OC₆H₄OCH₂CH₂-, (CH(CH₃)₂CH₂O) What has a bisphenol skeleton expressed with _m-C₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄-(OCH₂CHCH₃)_m-, Or (CH₂)_n- is shown, m shows the integer of 1-10, and n shows the integer of 1-20.

[0044][The example 5 of a general structural formula of ester wax]

[Formula 12]



(上記式中、aは0～4の整数を示し、bは1～3までの整数を示し、

aとbの合計は4であり、R₁は、炭素数が1～40の整数を有する有機基であり、

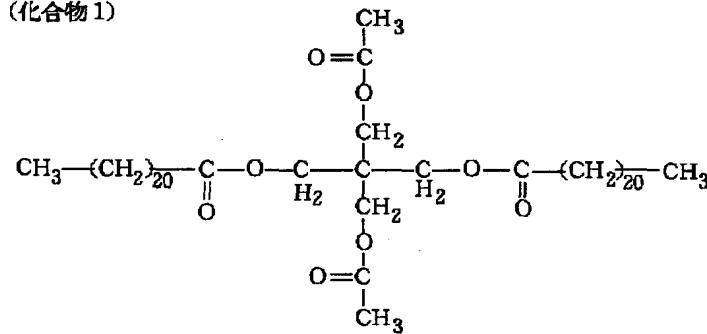
m及びnは0～25までの整数を示し、mとnが同時に0に0になることはない)

[0045] As for ester wax which was mentioned to the above preferably used in a toner of this invention, it is preferred to use a thing of a value of hardness 0.5–5.0. A pressure dependency and a process speed dependency of a fixing assembly become it large that hardness is less than 0.5 low softening point material, Being revealed of the high-temperature-offset effect is easy to become insufficient, and since it is lacking in the preservation stability of a toner and a release agent's own autoagglutination power is also small when another side and hardness exceed 5.0, high temperature offset becomes insufficient easily similarly. After hardness of ester wax used in this invention creates a sample for measurement of 5-mm-thick cylindrical shape at 20 mm phi in diameter, it is a dynamic super-micro hardness tester by Shimadzu Corp. (DUH-200), and is the value which measured Vickers hardness. After displacing 10 micrometers of measuring conditions by 0.5 g of load on conditions whose load speeds are 9.67 mm/second, they measured dent shape obtained by holding for 15 seconds, and asked for Vickers hardness. Following compound (1) – (6) is mentioned as a concrete compound.

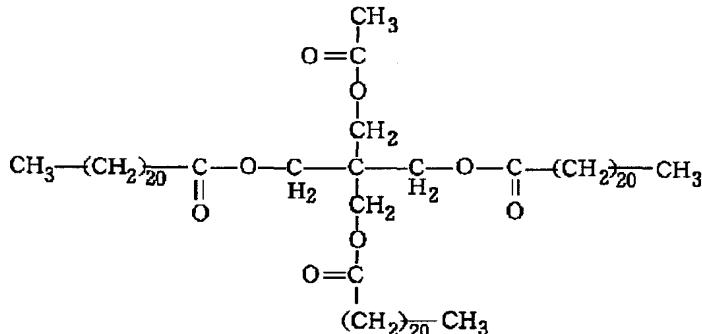
[0046]

[Formula 13]

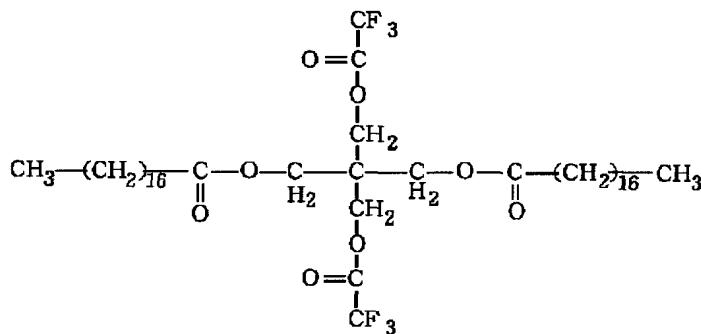
(化合物1)



(化合物2)



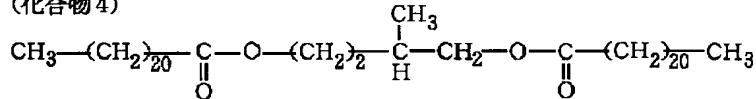
(化合物3)



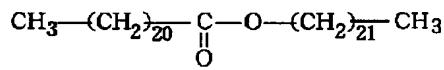
[0047]

[Formula 14]

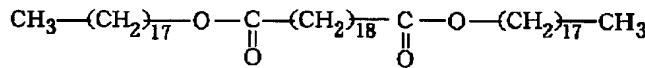
(化合物4)



(化合物5)



(化合物6)



[0048]Even if the method of manufacturing the toner of this invention is pulverizing method, and it is the polymerizing method, it is not cared about, but in order to acquire the prominent effect by the composition of this invention, it is more preferably manufactured by the polymerizing method. In manufacturing a toner with pulverizing method, binding resin, colorant, polar resin, The formation material which consists of other internal agents etc. a release agent, a charge controlling agent, and if needed, Melt kneading is carried out using a pressurized kneader, an extruder, or a media dispersion machine, After distributing uniformly, it is made to collide with a target by jet mind flowing down, the thing of the desired diameter of particle toner is classified, and mechanical or the method of conglobating a protean thing by a mechanical process etc. after that if needed can use what carried out coarse grinding.

[0049]On the other hand, in manufacturing a toner by the polymerizing method, As proposed by JP,36-10231,B, JP,43-10799,B and JP,51-14895,B and also JP,59-53856,A, and JP,59-61842,A, A polymerization nature monomer, colorant, a charge controlling agent, a polymerization initiator, and also if needed A cross linking agent, In addition, after making an additive agent dissolve or distribute uniformly and producing a polymerization nature monomer composition, This polymerization nature monomer composition is distributed and corned using a continuous phase containing dispersion stabilizer, for example, an agitator suitable in a drainage system medium (aqueous phase), and a method of making a suspension polymerization reaction perform to a polymerization nature monomer, and producing particle toner simultaneously, can be used.

[0050]Although it is meltable in the interface meeting method and a monomer which make at least one or more kinds of particles which are indicated by JP,62-106473,A and JP,63-186253,A condense as a manufacturing method of other toners, and obtain a toner of desired particle diameter, The distributed polymerizing method a polymer obtained manufactures a toner directly using an insoluble drainage system organic solvent, A manufacturing method of particle toner by an emulsion polymerization method represented by soap freelancer who does direct polymerization under existence of a water-soluble initiator, and generates particle toner, or a method which combined seed polymerization with an emulsion polymerization can also be used.

[0051]Especially a desirable thing is the method of manufacturing a toner directly in a drainage system medium, as a method of manufacturing a toner of this invention in this. That is, since it becomes spherical [a toner obtained by this polymerizing method], what has the degree of mean circle form measured by a flow type particle image analysis apparatus within the limits of 0.950 thru/or 0.995 which may satisfy constituent features of a toner of this invention is obtained easily.

[0052]In a case where paints are used as colorant when a toner of this invention is manufactured by the polymerizing method, In order to make easy a crack of paints in inside of a polymerization nature monomer composition, it is preferred to adjust beforehand a particle size of paints before adding in a polymerization nature monomer composition to a thing near distributed particle diameter in inside of a toner. For example, it is preferred that particle size distribution in inside of an alcohol system organic solvent uses a number pitch diameter, and uses a 0.01-0.50-micrometer thing, and it uses 0.01-0.30 micrometer more preferably. Particle size distribution in inside of an alcohol system organic solvent in this invention was concretely measured by a following method. Using a Coulter counter LS type (made by a coal tar company)

as a measuring device, paints were added so that it might become the abbreviation concentration of 20–400 ppm into ethanol, and it was considered as a number distribution value ultrasonically measured and obtained after 60–second distribution.

[0053]In a method of obtaining particle toner directly, a publicly known polymerization nature monomer is preferably used by the polymerizing method explained previously. styrene monomer; (meta–) methyl acrylate, such as styrene, o(m-, p–)-methylstyrene, and m(p–)-ethylstyrene., (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid octyl, acrylic acid (meta) dodecyl, acrylic acid (meta) stearyl, (Meta) To ***** nil, 2–ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic ester (meta) system monomers, such as acrylic acid dimethylaminoethyl and diethylaminoethyl acrylate (meta); ene system monomers, such as butadiene, isoprene, a cyclohexene, acrylonitrile (meta), and acrylic acid amide, are used preferably. These are independent, or as for the 2nd edition of a publication polymer handbook, as theoretical glass transition temperature (Tg) of a statement shows 40–85 ** to P139 of III – 192 (made by JohnWiley&Sons), the above-mentioned monomer is mixed suitably and, generally, they are used. Namely, when theoretical glass transition temperature is less than 40 **. When a problem arises from a field of the preservation stability of a toner, or the durable stability of a developer and it exceeds 85 ** on the other hand, Since a grain aggregate by survival of a crystalline portion arises on a picture and the transparency of an OHP picture is reduced remarkably in the case of especially full color toner, it is not desirable from a field of obtaining a toner which can attain high definition.

[0054]When manufacturing a toner of this invention and pulverizing method is used, as binding resin, publicly known materials, such as styrene acrylic resin, a maleic acid copolymer and polyester resin, an epoxy resin, etc. which are obtained combining a monomer component which was mentioned above, can be used. However, when using pulverizing method, it is preferred to use polyester resin for binding resin for maintenance of the dispersibility of a charge controlling agent in binding resin which this invention makes the purpose, and Hitoshi Kougami of an electrifying characteristic.

[0055]A molecular weight of binding resin can be measured by GPC (gel permeation chromatography). As a measuring method of concrete GPC, Soxhlet extractor is beforehand used for a toner, After a toluene solvent performs extraction for 20 hours, toluene is made to distill off by a rotating evaporator, An organic solvent which cannot dissolve coat resin although low softening point material dissolves. For example, after adding chloroform etc. and washing enough, a solution which carried out soluble to THF (tetrahydrofuran) is filtered with a solvent resistance membrane filter whose diameter of pore is 0.3 micrometer, and a molecular weight of binding resin is measured using a sample for measurement obtained by preparing a sample for measurement. Specifically, molecular weight distribution is measured as column composition using an analytical curve of standard polystyrene resin using A-801 by Showa Denko K.K., and a thing which connected 802, 803, 804, 805, 806, and 807, using the Waters make 150C as GPC. In this invention, it is preferred to use resin of as [whose ratios (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) number average molecular weights (Mn) of a resinous principle produced by doing in this way are 5,000–1,000,000 and are 2–100].

[0056]In order to make low softening point material intension-ize in a toner, polar resin other than a polymerization nature monomer component may be made to add further in a desirable gestalt of a toner of this invention, although low softening point material is made to contain in a toner as stated previously. under the present circumstances, as polar resin boiled and used, styrene, a copolymer of acrylic acid (meta–), a maleic acid copolymer and polyester resin, an epoxy resin, etc. are used preferably.

[0057]In order to give a mold release operation, another low softening point material may be made to add in binding resin in a toner of this invention in addition to ester wax which was explained previously. It is preferred to use a compound which a subject maximum peak value measured based on ASTM D3418-8 shows 50–180 ** as low softening point material used for this invention. That is, autoagglutination power of low softening point material becomes it weak that a maximum peak value is less than 50 **, and as a result, when a toner obtained becomes a

weak thing of high-temperature-offset nature and uses for a full color developer especially, it is not desirable. Since crystallinity and dispersibility of a softening temperature substance will deteriorate despite the actual condition on the other hand if a maximum peak value uses a thing over 180 **, it is not desirable from a field of the fixability of a toner, or transparency. In this invention, DSC-7 by PerkinElmer, Inc. is used for measurement of temperature of a maximum peak value, for example. About amendment of quantity of heat, the heat of fusion of indium is used for correction for temperature of a device primary detecting element using the melting point of indium and zinc. A sample sets empty bread to contrast using aluminum bread-making, and measures by a heating rate of 10 ** / min.

[0058] Specifically as low softening point material which has the heat characteristic which was described above, paraffin wax, a polyolefine wax, the Fischer TOROPISSHU wax, amide wax, ester wax, higher fatty acid, these grafts / block compounds, etc. can be used.

[0059] In a toner of this invention, although a coupling processing compound of polysaccharide is used as a charge controlling agent, another charge controlling agent may be added. Although each publicly known thing can be used as a charge controlling agent in this case, it is colorless and it is preferred to use a charge controlling agent which is stabilized and can maintain electrification quantity with it. [quick and electrification speed of a toner and] [constant]

[0060] When manufacturing a toner of this invention using a direct polymerization method, especially a thing for which a charge controlling agent which does not have polymerization inhibition nature and does not have a meltable ghost to inside of a drainage system medium is used is preferred. As a concrete compound, for example as a charge controlling agent of a negative system, Metallic compounds of salicylic acid, naphthoic acid, and Daika Lebon acid, sulfonic acid, Can use a polymers type compound, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, a curry KUSUA lane, etc. which have carboxylic acid in a side chain, and as a charge controlling agent of a positive system, A polymers type compound, a guanidine compound, an imidazole compound, etc. which have quarternary ammonium salt and this quarternary ammonium salt in a side chain are used preferably. As for these charge controlling agents, it is preferred to use about 0.5-10 weight sections to resin 100 weight section.

[0061] However, in a toner of this invention, a coupling processing compound of polysaccharide is used as an indispensable constituent as a charge controlling agent, In a case where a two-ingredient developing method is used, Since a toner can be charged in the good state by using positively frictional electrification with a blade member or a sleeve member when frictional electrification with a career is used and one ingredient of nonmagnetic braid coating developing method is used, In a toner of this invention, these charge controlling agents do not necessarily need to be added.

[0062] In manufacturing a toner of this invention using a direct polymerization method, As a polymerization initiator, for example 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis (cyclo *****- 1-carbonitrile), 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, Azo polymerization initiators, such as azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, Peroxide system polymerization initiators, such as methyl-ethyl-ketoneperoxide, diisopropylperoxy carbonate, cumene hydroperoxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide, are used.

[0063] It is added 0.5 to 20% of the weight to a polymerization nature monomer, and, generally, an addition of the above-mentioned polymerization initiator is used, although it changes with target degrees of polymerization. although a kind of polymerization initiator to be used changes a little with polymerization methods, it chooses 10 hour half life period temperature as reference suitably, and is independent -- or it is mixed and used. In order to control a degree of polymerization suitably, it is also possible to add further and to use a publicly known cross linking agent, a chain transfer agent, polymerization inhibitor, etc.

[0064] When forming binding resin used in this invention, a cross linking agent which is listed below can be used. As a cross linking agent of two organic functions, for example, divinylbenzene, bis(4-acryloxy polyethoxyphenyl)propane, Ethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene-glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate,

Each diacrylate of tetraethylene-glycol-diacrylate and polyethylene-glycol #200, #400, and #600, What changed dipropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, polyester type diacrylate (MANDA Nippon Kayaku), and the above acrylate into methacrylate is mentioned.

[0065]and, for example as a cross linking agent of two or more organic functions many organic functions, [pentaerythritol doria] Trimethylol triacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Tetramethylolmethane tetraacrylate, oligoester acrylate, and its methacrylate, 2,2-bis(4-methoxyKURIOKISHI, polyethoxyphenyl)propane, diallyl phthalate, triaryl cyanurate, triaryl ASOSHIA nurate, triallyl isocyanurate, triallyl trimellitate, a diaryl KUOREN date, etc. are mentioned.

[0066]If it is usually used as colorant which constitutes a toner of this invention when manufacturing a toner, all can be used and it will not be limited in particular. For example, carbon black, a titanium white, all other paints, and/or a color can be used. For example, in using a toner of this invention as magnetic color toner. As colorant, for example, C. I. Dailekh tread 1, the C.I. Dailekh tread 4, the C.I. acid red 1, the C.I. basic red 1, the C.I. Mordan tread 30, the C.I. direct blue 1, the C.I. direct blue 2, the C.I. acid blue 9, C. There are the I. acid blue 15, the C.I. basic blue 3, the C.I. basic blue 5, the C.I. mordant blue 7, the C.I. direct green 6, the C.I. basic green 4, and C.I. basic green 6 grade. As paints, the chrome yellow, cadmium yellow, mineral fast yellow, Navel orange yellow, Naphthol Yellow S, Hansa yellow G, the permanent yellow NCG, The Tartrazine rake, the shakkou chrome yellow, a molybdenum orange, the permanent orange G TR, A pyrazolone orange, the benzidine orange G, cadmium red, Permanent Red 4R, Watchung Red calcium salt, an eosine rake, the brilliant carmine 3B, Manganese purple, the fast violet B, Violet Lake, Prussian blue, cobalt blue, an alkali blue rake, a Victoria blue rake, Colors, such as copper phthalocyanine blue, Fast Sky Blue, indanthrene blue BC, chrome green, chrome oxide, the pigment green B, a malachite green rake, and the final yellow green G, can be used.

[0067]When using a toner of this invention as a toner for two-ingredient full color, the following can be used as colorant. For example, as a color pigment for magenta chromatic toner, C. The I. pigment red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, and 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, the C.I. pigment violet 19, the C.I. bat red 1, 2, 10, 13, 15, 23, and 29, The 35th grade is mentioned.

[0068]Although above mentioned paints may be used alone, a color and paints were used together and it was made more desirable [for the color definition to improve in this invention] from a point of image quality of a full color image. In that case, as a color for magentas which can be used, C. I. solven treads 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, and 121, the C.I. De Dis pass red 9, the C.I. solvent violet 8, 13, 14, 21, and 27, C. The oil color of I. De Dis pass violet 1 grade, C. The I. basic red 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, and 40, the C.I. basic violet 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, and 27, A basic stain of the 28th grade is mentioned.

[0069]As other color pigments, as a color pigment for cyanogen, the C.I. pigment blues 2, 3, 15, 16, and 17, the C.I. bat blue 6, the C.I. acid blue 45, Or a copper phthalocyanine pigment etc. which replaced 1-5 phthalimidomethyl groups by a phthalocyanine skeleton are mentioned.

[0070]As a color pigment for yellow, C. The I. pigment yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, 151, 154, 168, 180, and 185, C. I. bat yellow 1 and 3 and 20 grades are used suitably. These colorant is usually preferably used at a rate of about 0.5-20 weight sections 0.1 to 60 weight section to binding resin 100 weight section.

[0071]In using a method of polymerizing inside of an aquosity medium as the toner production method of this invention, As a dispersing agent to be used, for example as an inorganic system oxide, tricalcium phosphate, Magnesium phosphate, aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, Magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, alumina, a magnetic body, a ferrite, etc. are mentioned. As an organic system compound, sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, starch, etc. are mentioned, and it is dispersedly used into a drainage system medium (aqueous phase), for example. As for these dispersing agents, it is preferred to

use 0.2 to 2.0 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section.

[0072]Although a commercial thing may be used for these dispersing agents as it is, in order to obtain a particulate material which has a fine uniform particle size, in carrier fluid, they can make non***** which was described above able to generate under high-speed churning, and this can also be used for them as a dispersing agent. For example, in the case of tricalcium phosphate, by mixing sodium phosphate solution and a calcium chloride aqueous solution under high-speed churning, although it is used for a suspension polymerization method, a desirable dispersing agent can be obtained. A surface-active agent of 0.001 to 0.1 weight section may be used together to polymerization nature monomer 100 weight section for further minuteness making of these dispersing agents. As a surface-active agent used in that case, specifically, A surface-active agent of commercial Nonion, an anion, and a cation form can be used. For example, sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, oleic acid calcium, etc. are used preferably.

[0073]When manufacturing a toner of this invention and using a direct polymerization method, a toner can be concretely manufactured with a manufacturing method like the following. A release agent, colorant and a charge controlling agent which consist of a low softening substance, a polymerization initiator, and other additive agents are added into a polymerization nature monomer, with a homogenizer, an ultrasonic dispersion machine, etc., you make it dissolve or distribute uniformly, and a polymerization nature monomer composition is produced. Next, the usual agitator or a homomixer, a homogenizer, etc. are made to distribute in a drainage system medium containing dispersion stabilizer. Preferably, an agitating speed and time are adjusted and corned so that a drop of a polymerization nature monomer composition may have the size of desired particle toner. What is necessary is after that, to polymerize a polymerization nature monomer and just to produce a coloring resin particle (particle toner), performing churning which is a grade by which a particle state is maintained and sedimentation of particles is prevented by operation of dispersion stabilizer. Generally, not less than 40 ** of polymerization temperature polymerizes by setting it as temperature of 50-90 **. The second half of a reaction may be distilled off, temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, and in order to remove an unreacted polymerization nature monomer, a by-product, etc. which become a stinking cause of a thing at the time of toner fixing, etc. further, a drainage system medium may be distilled off in part after ending reaction. Washing and filtration recover generated particle toner after ending reaction, and it dries. In a suspension polymerization method, it is usually preferred to use 300 to water 3,000 weight section as drainage system carrier fluid to polymerization nature monomer composition 100 weight section.

[0074]The following resin may be made to contain at a rate fewer than content of this binding resin ingredient in a toner of this invention in the range which does not have an adverse effect on an effect of this invention other than a binding resin ingredient which was mentioned above. For example, they are silicone resin, polyester, polyurethane, polyamide, an epoxy resin, a polyvinyl butyral, rosin, denaturation rosin, terpene resin, phenol resin, etc.

[0075]In a toner of this invention, in order to raise functions, such as electrifying stability, development nature, mobility, and endurance, it is preferred to carry out externally adding of the silica impalpable powder. In this case, a result whose specific surface area by nitrogen absorption measured with a BET adsorption method of a thing within the limits more than 20-m²/g (especially 30-400m²/g) is good as silica impalpable powder used is given. It is preferred to use preferably about 0.1-5 weight sections of silica pulverized coal 0.01 to 8 weight section to particle toner 100 weight section as a quantity of silica impalpable powder in this case. In this case, as silica impalpable powder to be used, it is the purpose of hydrophobing and electrostatic property control if needed. It is preferred to use what was processed by silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various modified silicone oil, a silane coupling agent, silane coupling agent that has a functional group, and a processing agent like other organic silicon compounds. These processing agents may be mixed and used.

[0076]In order to raise development nature and endurance of a toner, it is also preferred to add

inorganic powder which is listed to the next. For example, magnesium, zinc, aluminum, cerium, cobalt, Iron, a zirconium, chromium, manganese, strontium, tin, an oxide of metal like antimony; Titanic acid calcium, Titanic acid magnesium, a composite metal oxide like strontium titanate; Calcium carbonate, A silicon compound like magnesium carbonate, the phosphoric acid compound; silicon carbide like the argillite; apatite like the metal salt; kaolin like aluminum carbonate, and silicon nitride; the end of carbon powder like carbon black or graphite is mentioned. inside of these — a zinc oxide, an aluminum oxide, cobalt oxide, manganese dioxide, strontium titanate, and titanic acid — a mug — it is preferred to use pulverized coal of RUSHIUMU.

[0077]Lubricant powder which is listed below may be added to a toner. For example, fatty-acid-metal-salt; fatty acid like the fluorine compound; zinc stearate like Teflon and fluoro-resin; fluoridation carbon like polyvinylidene fluoride, fatty acid derivatives like fatty acid ester; a molybdenum sulfide etc. are mentioned.

[0078]When using for image formation, a toner of this invention which has the above composition can be used together with a career, and can also be used as a two component developer. Each thing known conventionally can be used as a career in a case of using for a two-ingredient developing method. Specifically, a particle with a mean particle diameter of 20-300 micrometers formed with iron which is not oxidized [scaling or], nickel, cobalt, manganese, chromium, metal like rare earth and those alloys, or an oxide can be used as a carrier particle. As for a career used in this invention, it is preferred that the above-mentioned surface of a carrier particle is what is adhered or covered with a substance like styrene resin, acrylic resin, silicone series resin, fluororesin, and polyester resin.

[0079]A toner of this invention makes a magnetic material contain in particle toner, and is good also as magnetic toner. In this case, a magnetic material can also be made to serve as a role of colorant. As a magnetic material used, in this case, magnetite, hematite, Iron oxide like a ferrite; Iron, cobalt, metal like nickel or these metal, and aluminum, An alloy and its mixture with metal like cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, manganese, selenium, titanium, tungsten, and vanadium are mentioned. As these magnetic materials that can be used in this invention, an about 0.1-0.5-micrometer thing has preferably preferred mean particle diameter 2 micrometers or less. It is preferred to consider it as 40 to 150 weight section to binding resin 100 weight section preferably 20 to 200 weight section as a quantity made to contain in a toner to binding resin 100 weight section especially.

[0080]Next, it explains, referring to a development counter which showed drawing 2 an example of a developing method in a case of performing one ingredient of nonmagnetic development using a toner of this invention which has the composition explained above. A development counter shown in drawing 2 is very useful to the one-ingredient developing method which uses nonmagnetic monocomponent toner. 25 in a figure is latent image support, and latent image formation is formed by an electro photography process means or an electrostatic recording means which it does not illustrate. 24 is a developing sleeve and consists of a nonmagnetic sleeve which consists of aluminum or a non-magnetic material like stainless steel. Although aluminum and a rough pipe made from stainless steel may be used for the developing sleeve 24 as it is, it is good to use what sprayed globular form particles like a glass bead, and carried out rough [of the surface] uniformly preferably, and a thing which carried out mirror plane processing or a thing which carried out the coat by resin.

[0081]The toner T is stored in the hopper 21 and supplied to up to the developing sleeve (toner support) 24 by the toner application roller 22. As the toner application roller 22, a roller which consists of foam of porous elastomers (for example, flexible polyurethane foam etc.) is used preferably. A forward direction or an opposite direction is made to rotate this roller to the developing sleeve 24 with relative velocity which is not 0, with toner supply to the developing sleeve 24 top, a toner (toner undeveloped negatives) after development on the developing sleeve 24 strips, and **** is also performed. Under the present circumstances, when supply and balance to strip off of a toner are taken into consideration, as for contact width (nip width) to the developing sleeve 24 of the toner application roller 22, it is preferred to be referred to as about 2.0-10.0 mm, and it is more preferred to be referred to as 4.0-6.0 mm.

[0082]Therefore, in a contact part to the developing sleeve 24 of this toner application roller 22, since stress is given to a toner, it usually becomes easy to produce weld and adherence of a toner of increase of condensation by degradation of a toner or the developing sleeve 24, and toner application roller 22 HE. However, since it excels in mobility and a mold-release characteristic and has durable stability, a toner of this invention can be preferably used also in a development counter of structure as shown in drawing 2. Although a porous elastomer is used as the toner application roller 22 in drawing 2, a brush roller which comprises nylon and a resin fiber like rayon may be used instead of being such a roller.

[0083]A toner supplied on the developing sleeve 24 is applied a thin layer and uniformly by the regulating member 23. Under the present circumstances, especially a method of carrying out pressure welding spreading of the toner on the surface of the developing sleeve 24 using the toner regulating member 23 which consists of an elastic blade or an elastic roller is preferred. As for an elastic blade or an elastic roller, it is preferred to use a thing of construction material of a frictional electrification series suitable for a toner being charged in desired polarity. For example, it is preferred to form by silicone rubber, urethane rubber, a styrene butadiene rubber, etc. An organic resin layer which consists of material like polyamide, polyimide, nylon, melamine, melamine bridge construction nylon, phenol resin, fluororesin, silicone resin, polyester resin, urethane resin, styrene resin, and acrylic resin may be provided and constituted on this.

[0084]As for contact pressure of an elastic blade or an elastic roller which consists of the above materials, and the developing sleeve 24, it is preferably effective as a linear pressure of a sleeve bus direction to be referred to as m in 0.5–12kg /0.1 to 25 kg/m. That is, it becomes possible to become possible to unfold condensation of a toner effectively, and to start the amount of frictional electrifications of a toner in an instant by adjusting contact pressure to 0.1 – 25 kg/m.

[0085]In a system which carries out the thin layer coat of the toner on the developing sleeve 24 with a braid which was described above, When applying to especially one ingredient of nonmagnetic developing method, in order to obtain sufficient image concentration, it is preferred to rotate the developing sleeve 24 with 100 to 300% of peripheral speed to the latent image support 25. It is good preferably to make it rotate with 120 to 250% of peripheral speed.

[0086]It is preferred to make thickness of a toner layer on the developing sleeve 24 smaller than opposite opening length of the developing sleeve 24 and the latent image support 25, and to form an alternating electric field in this opening. That is, by impressing developing bias which superimposed a police box electric field on the developing sleeve 24, and superimposed a direct-current electric field on a police box electric field by the bias power supply 26, movement of a toner from the developing sleeve 24 to the latent image support 25 top can be made easy, and also a good picture can be acquired.

[0087][Each measuring method of a weight reference pitch diameter, weight reference particle diameter standard deviation, the degree of mean circle form, and circularity standard deviation] Each measuring method of a weight reference pitch diameter about the geometrical characteristic of a toner used for below by this invention, weight reference particle diameter standard deviation, the degree of mean circle form, and circularity standard deviation is explained. In this invention, particle image suspension which flows as flat sheath flows was picturized with a color camera, and it measured using a device of a type which carries out image processing of this. That is, flow type particle image measuring apparatus FPIA-1000 (made by TOA Medical Electronics Co., Ltd.) was used as a measuring device. As the measuring method, added 5 mg of toners to 10 ml of ion exchange water containing 0.1 mg of nonionic surface-active agents (contamination ****-N, Wako Pure Chem make) first, and perform ultrasonication for 5 minutes, it was made to distribute, and obtained dispersion liquid were made into a sample for measurement. It processed on condition of 20 kHz and 50W, using UH-50 by SMT as an ultrasonic dispersion machine which ultrasonicates.

[0088]A particle image pick-up according to the above-mentioned device as follows is analyzed statistically, and each value of the shape property of a toner used by this invention asks for it. If the considerable diameter of circle is made into projected area diameter d_i , supposing a perfect circle with the same area as **** area of a particle image, the weight reference pitch diameter d

will be obtained by a following formula.

[0089]

[Equation 1]

$$d = \frac{\sum (d_i * f_i)}{\sum (f_i)}$$

[f_i は、 d_i から d_{i+1} の範囲の
粒子総重量(体積)]

Weight reference particle diameter standard deviation (it abbreviates to particle diameter SD) is obtained by a following formula.

[0090]

[Equation 2]

$$\text{粒径SD} = \frac{\sum (d_i - d)^2 * f_i}{\sum (f_i)}$$

[f_i は、 d_i から d_{i+1} の範囲の
粒子総重量(体積)]

The degree of mean circle form is computed with the arithmetical average of the circularity of each particle when circularity is made into a following formula.

[0091]

[Equation 3]

$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

Circularity standard deviation (it abbreviates to circularity SD) is obtained by a following formula.

[0092]

[Equation 4]

$$\text{円形度SD} = \sqrt{\frac{\sum (\text{円形度} - \text{平均円形度})^2}{\text{全粒子数}}}$$

[0093][Electrification quantity of a toner] The electrification quantity of the toner mixed 93 weight sections of ferrite carriers by which acrylic resin coating was carried out to toner 7 weight section, shook this for 5 minutes after the bottom 24-hour neglect of ordinary temperature ordinary pressure, prepared the sample for measurement of the developer, and measured in the following way using this. Drawing 1 is an explanatory view of the electrification quantity measuring device for measuring the TORIBO charge quantity of a toner. First, about 0.5-1.5 g is put into the metal measuring vessels 102 which have the screen 103 of 500 meshes in a bottom for the mixture (developer) prepared by the above which is going to measure the amount of frictional electrifications, and they are covered with the metal lids 104. Weight of the measuring vessel 102 whole at this time is made into balance W_1 (g). Next, in the suction machine 101 (the portion which touches the measuring vessel 102 is an insulator at least), it draws in from a suction opening, the air-capacity control valve 106 is adjusted, and the pressure of the vacuum meter 105 is set to 250mmAq. In this state, suction is performed for 2 minutes preferably enough, and suction removal of the toner is carried out. Potential of the electrometer 109 at this time is set to V (volt). 108 is a capacitor and sets capacity to C (micro F) here. From these measured value, the amount of frictional electrifications of a toner (muC/g) is calculated like a lower type.

[0094]

[Equation 5]

トナーの摩擦帶電量 (mC/g)

$$= \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

[0095][Outputted image characteristic]

(Picture measuring method in the paper) The hue of the picture in the paper about an outputted image was first measured by the following method. The developer which mixed ferrite carrier 93 weight section by which acrylic resin coating was carried out was used to toner 7 weight section like the case of measurement of electrification quantity. Using this developer, with the full color copying machine CLC500 modified machine (made by Canon), the latent image was transferred on the transfer material and the picture was acquired. The fixing machine at this time made construction material of the up-and-down roller the thing of the fluorine system. At this time, using the paper of weighing 99 g/m^2 of the degree of brilliancy 4 as a transfer material, the fixing condition acquired the amount 0.5 of toner pastes – the monochrome solid picture of 0.7 mg/cm^2 , and it adjusted fixing temperature so that the degree of brilliancy which measured this picture by 75 incidence angles might be set to 10–15. And X-RITE SP68 (D65, product made by two angles-of-visibility; X-RITE) was used for the acquired picture, and hue angle h^* was measured.

[0096]Hue of a picture on a transparency sheet (sheet for OHP) was measured by a following method about (a transmission image measuring method on a transparency sheet), next an outputted image. A full color copying machine (CLC500; made by Canon, Inc.) modified machine was used, and an unestablished toner image which carries out development transfer by the development contrast 320V, and has gradation under environment of 23 temperature / 65% of humidity RH on a transparency sheet (product made from CG3700:3M) was obtained. By an external fixing assembly (with no oil application function; roller diameter 40 phi) whose surface of a fixing roller is fluororesin about what was obtained, a fixed image was obtained in fixing temperature [of 180 **], and process speed 30mm/sec. A part of picture temperature 0.4–0.6 of an obtained fixed image was used as a transmission image with an over head projector (9550 by OHP:3 M company), and a picture projected on a white wall surface was measured with a spectral radiance plan (PR650 by a photograph research company).

[0097]Chromaticity difference Δh^* of (calculation of chromaticity angular variability Δh^* and evaluation) and hue angle h^* (OHP) of a picture projected on the white wall surface, and hue angle h^* (paper) of a poor part in the paper [previous] was computed, and a standard as shown below estimated five steps.

[Equation 6]

$$\begin{aligned}\Delta h^* > 3.0 &: \times \\ 2.0 < \Delta h^* \leq 3.0 &: \Delta \times \\ 1.0 < \Delta h^* \leq 2.0 &: \Delta \\ 0.5 < \Delta h^* \leq 1.0 &: \bigcirc \Delta \\ \Delta h^* \leq 0.5 &: \Delta \times\end{aligned}$$

[0098]The [image evaluation method of the continuation passage of sheets under a high-humidity/temperature environment] Next, the image evaluation method of the continuation passage of sheets under a high-humidity/temperature environment is explained. Use a full color LBP (C0L0R LASER SH0T LBP2030; made by Canon, Inc.) modified machine, and under the environment of 30 temperature / 85% of humidity RH, On the CLC paper (80 g/m^2 paper) which is a transfer material, development transfer is carried out by the development contrast 250V, After making the 5% of image face product ratio picture form and carrying out 1,000-sheet continuation passage of sheets, the white poor part picture and the poor part picture were taken, "fogging" was measured from the white poor part and "image concentration" was measured from the poor part, respectively. Each measuring method is explained below. Continuation passage of sheets went to 3,000 sheets.

[0099](Measuring method of fogging) Measurement of fogging was measured using REFLECTOMETER MODEL TC-6DS (made by Tokyo Denshoku Co., Ltd.). By the yellow toner picture, the green filter was used by the blue filter and magenta toner picture, the umber filter was used in the cyan image, and it computed with the following formula. Few directions of a fogging value are good, and evaluated it by the following standard.

[Equation 7]

カブリ(反射率)(%) = (標準紙の反射率) - (サンプルの白べた部の反射率)

- A : 1. 2%以下
- B : 1. 2%を超え 1. 6%以下
- C : 1. 6%を超え 2. 0%以下
- D : 2. 0%を超える

[0100] (picture of a solid part) X-RITE SP68 (D65, product made by two angles-of-visibility; X-RITE) of the point was used for image concentration, it carried out image concentration measurement, and the following standard estimated it.

[Equation 8]

- A : 1. 4以上
- B : 1. 3以上 1. 4未満
- C : 1. 2以上 3未満
- D : 1. 2未満

[0101] [Transfer nature] Transfer nature observed the solid part image uniformity on the obtained transfer paper visually, and estimated it by the following standard as A, B, C, and D.

[Equation 9]

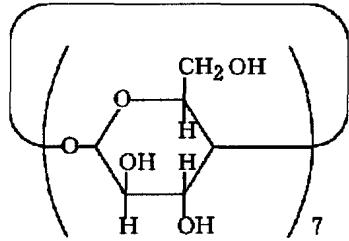
- A : 非常に良好。
- B : 良好。
- C : 実用可であるがムラがある。
- D : ムラが目立ち実用不可

[0102]

[Example] Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely. Especially number of copies in the following combination is a weight section as long as it is unstated.

[Example 1 of hydrophobing of a cyclic polysaccharide] 15 g of annular polysaccharides expressed with the following formula often dried beforehand were added having warmed the 1,000-cc eggplant flask of 500 ml of n-hexane into which it went at 60 **, having added 2 g of diphenyl dichloro silanes, and agitating well.

[Formula 15]



Next, 20g of silica gel (size of three - six meshes) was added after churning neglect for 7 minutes as it is, and also it filtered by the screen of 20 meshes after churning neglect for 5 minutes, and silica gel and the annular polysaccharide processed in n-hexane were separated. After carrying out distillation removal of the n-hexane in a filtrate with an aspirator, the remaining solid was often dried, it cracked with the coffee mill, and the surface obtained 9g of annular polysaccharides by which coupling processing was carried out. Let this be an annular polysaccharide compound (1). The degree of hydrophobing of this compound was 98%.

[0103] [Example 2 of hydrophobing of a cyclic polysaccharide] The annular polysaccharide compound (2) was obtained like the example 1 of hydrophobing except considering it as 0.4 g of diphenyl dichloro silanes. The degree of hydrophobing of this compound was 50%.

[0104] The Na_3PO_4 solution of Example 10.1M and the CaCl_2 solution of 1M are prepared. Ion-exchange-water 710 weight section and 0.1 Moreux Na_3PO_4 solution 550 weight section were added, number of rotations was adjusted to 10,000 revolutions per second (rpm), and 65 ** was made to warm in the 4 mouth flask for 2 l. provided with the high-speed agitating device TK-

homomixer. The drainage system carrier fluid object which adds gradually 1.0 Moreux CaCl_2 solution 75 weight section here, and contains minute difficulty water solubility dispersing agent $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was prepared.

[0105]

– styrene monomer 170 weight sections and n–butyl acrylate monomer 30 weight sections and colorant [— C. — I. pigment yellow 17] 15 weight sections and saturated polyester 12 weight sections and polysaccharide compound (1) (the degree of hydrophobing = 98%). 4 weight sections and a release agent < monoester wax : $M_w=650$, $M_n=500$, SP value 9.0, the melting point of 65 **, After distributing melt viscosity $9.2(\text{mPa}\cdot\text{s})$ 40 weight-section one side and the above-mentioned mixture for 3 hours using attritor, the dispersed matter which added 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 5 weight section which is a polymerization initiator was supplied in carrier fluid, and it cornd for 13 minutes at 10,000 rpm. Then, a stirrer is changed into a propeller impeller from a high-speed stirrer, and the polymerization was made to continue with the internal temperature of 70 ** for a total of 8 hours, agitating at 350 rpm. The slurry was cooled after the end of a polymerization, dilute hydrochloric acid was added, and the dispersing agent was made to remove. Yellow toner was obtained by performing desiccation after washing. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown.

[0106]Externally adding of the hydrophobing processing titanium oxide was carried out to the obtained toner 2%, the toner excellent in mobility was obtained, ferrite carrier 93 weight section by which acrylic resin coating was carried out was mixed to this toner 7 weight section, and it was considered as the binary system developer. The obtained binary system developer was used, with the modified machine of Canon full color copying machine CLC500, the picture and transparency picture of the gloss 15 of 75 incidence angle measurement were acquired, the evaluation was performed on the standard explained previously, and the evaluation result was shown in Table 2.

[0107]The degree of example 2 annular polysaccharide compound (1) (hydrophobing: Yellow toner was manufactured like Example 1 except making content of 98%) into six weight sections. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0108]In the formula of example 3 Example 1, yellow toner was manufactured like Example 1 except [all] having changed the addition of the release agent into ten copies from 40 copies. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0109]In the formula of example 4 Example 1, yellow toner was manufactured like Example 1 except [all] having changed the addition of the release agent into 100 copies from 40 copies. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0110]Instead of the example 5 annular polysaccharide compound (1), yellow toner was manufactured like Example 1 except using an annular polysaccharide compound (2) and (hydrophobing degree =50%) four weight sections. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was

produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0111]In the formula of example 6 Example 1, yellow toner was manufactured like Example 1 except [all] having changed the release agent into paraffin wax from ester wax. In this case, the paraffin wax of $M_w=550$, $M_n=400$, SP value 8.5, the melting point of 68 **, and melt viscosity 9.0 (mPa·s) was used. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0112]By the same formula as example 7 Example 1, 4.5 hours after the polymerization after a granulation, the high speed stirrer was adjusted to 8500 rpm, anomaly-ization was achieved for 5 minutes, the polymerization was continued after that for 4 hours, and yellow toner was manufactured. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0113]As opposed to polyester resin 100 weight section which consists of an example 8 bisphenol-A system diol-terephthalic acid-trimellitic acid condensate (monomer mixing weight ratio =50:45:5, $M_w=53,000$), C. I. pigment yellow -- 178 weight sections and a salicylic acid zinc compound -- the amount part of duplexs, and a release agent -- five weight sections, in addition melt kneading -- it ground and classified, and the mechanical process was performed using the hybridizer (made by the Nara machinery company), and the resin particle of yellow was obtained. The monoester wax ($M_w=650$, $M_n=500$, SP value 9.0, melting point of 65 **, melt viscosity 9.2 mPa·s) was used for the release agent. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0114]Magenta toner was manufactured like Example 1 except making example 9C.I. pigment yellow 17 into the C.I. pigment red 122. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained magenta toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this magenta toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0115]The cyanogen toner was manufactured like Example 1 except making example 10C.I. pigment yellow 17 into the C.I. pigment blue 15:3. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained cyanogen toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this cyanogen toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0116]Black toner was manufactured like Example 1 except using example 11C.I. pigment yellow 17 as graft-ized carbon. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained black toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this black toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0117]Yellow toner was manufactured like Example 1 except using comparative example 1 an unprocessed polysaccharide. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0118]Yellow toner was manufactured like Example 1 except changing the addition of a release agent into 100 copies from 40 copies, and using a polysaccharide compound (1) as a salicylic acid chromium compound in the formula of comparative example 2 Example 1. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0119]Yellow toner was manufactured like Example 1 except making a comparative example 3 annular polysaccharide compound (1) into a resin system charge controlling agent. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0120]Magenta toner was manufactured like the comparative example 1 except making comparative example 4C.I. pigment yellow 17 into the C.I. pigment red 122. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained magenta toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this magenta toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0121]The cyanogen toner was manufactured like the comparative example 1 except making comparative example 5C.I. pigment yellow 17 into the C.I. pigment blue 15:3. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained cyanogen toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this cyanogen toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0122]Black toner was manufactured like the comparative example 1 except using comparative example 6C.I. pigment yellow 17 as graft-ized carbon. A weight average particle size and each shape property were measured about the obtained yellow toner, and the result was shown in Table 1. The addition rate of the used release agent was also doubled and shown. The developer was produced like Example 1 using this yellow toner, the picture was formed, and it was similarly estimated as Example 1. The result was shown in Table 2.

[0123]

[Table 1] Table 1 Shape property of toner of example and comparative example, and

トナーの色	形状特性	離型剤		荷電制御剤				
		重量平均 径(μm)	粒径 SD	平均 円形度	円形度 SD	添加量 (重量%)	疎水化度 (%)	種類
実施例 1	Y	6.4	2.1	0.971	0.027	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 2	Y	6.7	2.4	0.968	0.028	14.7	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 3	Y	6.4	1.8	0.973	0.022	4.2	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 4	Y	6.8	2.9	0.963	0.034	34.3	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 5	Y	6.5	2.2	0.97	0.028	14.8	50	環状ポリサッカライド化合物 (2)
実施例 6	Y	7.2	2.5	0.964	0.034	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 7	Y	6.5	2.4	0.955	0.041	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 8	Y	6.6	2.8	0.959	0.037	4.3	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 9	M	6.2	2	0.974	0.026	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 10	C	6.3	2.1	0.97	0.028	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
実施例 11	BK	6.4	2.2	0.969	0.029	14.8	98	環状ポリサッカライド化合物 (1)
比較例 1	Y	6.7	3.4	0.948	0.051	14.8	2	未処理 環状ポリサッカライド
比較例 2	Y	6.9	3.1	0.962	0.035	34.3	—	サルチル酸 クロム化合物
比較例 3	Y	6.6	3.2	0.952	0.038	14.8	—	樹脂系 荷電制御剤
比較例 4	M	6.4	3.2	0.949	0.052	14.8	2	未処理 環状ポリサッカライド
比較例 5	C	6.6	3.3	9.48	0.051	14.8	2	未処理 環状ポリサッカライド
比較例 6	BK	6.7	3.3	9.48	0.051	14.8	2	未処理 環状ポリサッカライド

presentation

[0124]

[Table 2] Table 2-1 Evaluation result

	紙とOHPシート 色相角差△h*	帯電量 (mC/kg)	高温高湿下での連続通紙におけるカブリ						
			初期	1K	1K後	2K	2K後	3K	3K後
実施例1	A	-38	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	-39	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	-34	A	A	A	A	B	A	B
実施例5	A	-36	A	A	A	A	B	A	B
実施例6	A	-32	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	-34	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	A	-34	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	-37	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	-38	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	-15	C	C	D	D	D	D	D
比較例2	D	-35	A	A	A	A	B	A	B
比較例3	B	-30	A	A	A	A	B	A	C
比較例4	C	-18	C	C	D	D	D	D	D
比較例5	C	-17	C	C	D	D	D	D	D
比較例6	C	-15	C	C	D	D	D	D	D

表中、1Kとは、1,000枚のことであり、
1K後とは、1,000枚終了後、立ち上げ直したことである。

[0125]

	高温高湿下での連続通紙における画像濃度							転写性
	初期	1K	1K後	2K	2K後	3K	3K後	
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例10	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例2	A	A	A	A	B	A	B	B
比較例3	A	A	A	A	B	A	C	C
比較例4	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例5	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例6	C	C	D	D	D	D	D	D

表中、1Kとは、1,000枚のことであり、
 [Table 3] Table 2-2 Evaluation result 1K後とは、1,000枚目終了後、立ち上げ直した直後のことである。

[0126]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, it excels in electrification controllability, and excels in quick electrostatic property, and the toner produced by stabilizing a picture with little the image concentration fall at the time of the new start after durability and aggravation of fogging to a transfer material top is especially provided in the bottom of high-humidity/temperature. In this invention, the dispersibility of the charge controlling agent to the inside of a toner binder is improved.

Therefore, the toner with which a high-definition picture with little generating of fogging on a transfer material is acquired especially stably [image concentration transition at the time of the continuation passage of sheets under high-humidity/temperature] is provided.

According to this invention, the toner with which the picture which has the hue which the balance which is not influenced by the height of the degree of brilliancy of a transfer material was able to take is acquired is provided.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is an outline perspective view of the device which measures the amount of frictional electrifications of the toner used by this invention.

[Drawing 2]It is an outline sectional view of the development counter used by this invention.

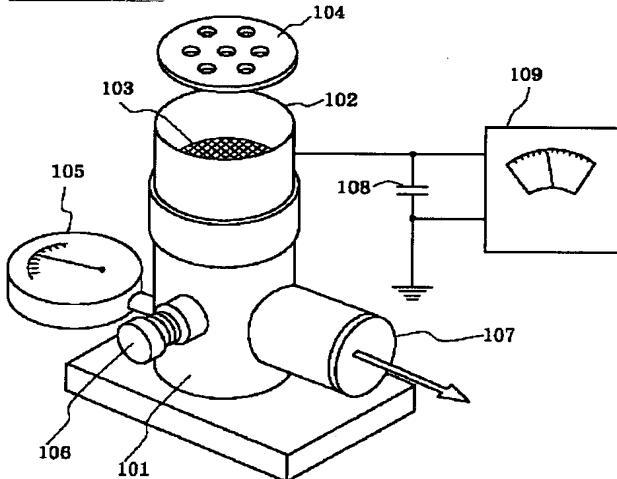
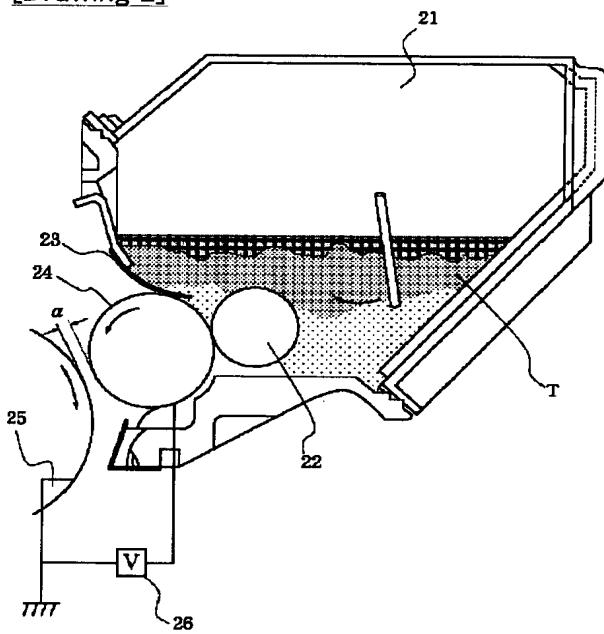
[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]**

[Translation done.]